



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXI  
ВЫП. 3(75)  
Ноябрь 1984

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXI  
ВЫП. 3(75)  
Ноябрь 1984

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В. Пальм (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том. ХХІ. Вып. 3(75). Ноябрь 1984.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.

Подписано к печати 17.01.1985.

МВ 01707.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 6,98.

Учетно-издательских листов 5,84. Печатных листов 7,5.

Тираж 400.

Заказ № 1259.

Цена 90 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

УДК 531.1:547.835+545.33:661.721.4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

П.КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
ГИДРАЗИДА 2-ХЛОР-5-СУЛЬФАМОИЛБЕНЗОЙНОЙ  
КИСЛОТЫ БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ В ХЛОРОФОРМЕ

Е.Н.Свечникова, А.Н.Гайдукевич,  
Е.В.Дынный, С.Г.Леонова

Харьковский фармацевтический институт,  
г.Харьков, Украинская ССР

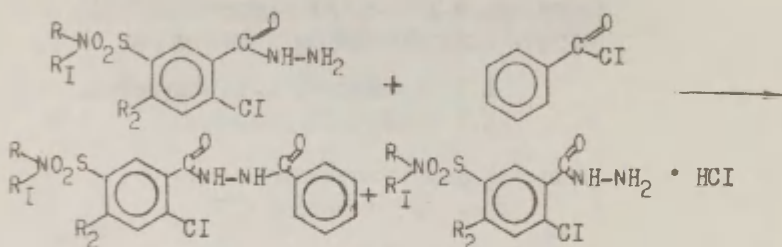
Поступило 26 сентября 1984 г.

Исследована кинетика процесса ацилирования гидразидов 2-хлор-5-сульфамоил-бензойной кислоты бензоилхлоридом в хлороформе в интервале температур 283-328 К. Установлено, что реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка для необратимых реакций. Определены константы скоростей реакции, энергии, энтальпии, энтропии и свободные энергии активации. Изучено влияние положения и природы заместителей в молекуле гидразидов на кинетические параметры реакции ацилирования.

В предыдущем сообщении <sup>I</sup> этой серии работ изучена кинетика реакции ацилирования гидразидов хлорзамещенных ароматических карбоновых кислот бензоилхлоридом в хлороформе и определены константы скоростей и параметры активации этой реакции.

В настоящей работе исследована реакционная способность гидразидов производных 2-хлор-5-сульфамойлбензойной кислоты, перспективных в биологическом отношении, с целью установления возможной связи между фармакологическим действием и реакционной способностью, а также выбора оптимальных условий синтеза производных гидразида 2-хлор-5-сульфамойлбензойной кислоты.

Для решения этой задачи была выбрана реакция ацилирования гидразидов бензоилхлоридом в хлороформе, протекающая по схеме:



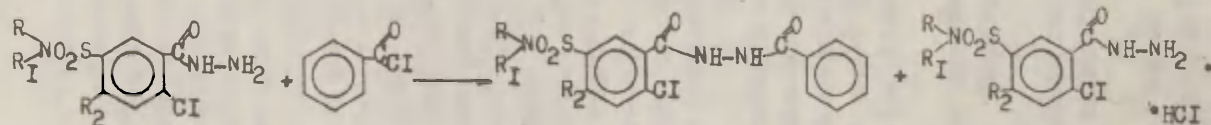
Константы скорости реакции бензоилирования гидразидов рассчитывались по изменению их концентраций во времени, определявшихся методом нитритометрического потенциометрического титрования<sup>2</sup>. Взаимодействие арилгидразидов с бензоилхлоридом протекает количественно и необратимо. Реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, о чем свидетельствует постоянство величин констант скоростей реакции (табл. I), рассчитанных по уравнениям:

$$k = \frac{I}{2\Delta t} \cdot \left( \frac{I}{a-x} - \frac{I}{a} \right) \quad (\text{I})$$

$$k = \frac{\ln \frac{2x+\Delta}{2x} - \ln \frac{2a+\Delta}{2a}}{\Delta t} \quad (\text{II})$$

Таблица I

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ



| №  | R                             | $R_I$                         | $R_2$ | К л. моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> |                   |                   |                   |                   |
|----|-------------------------------|-------------------------------|-------|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|    |                               |                               |       | 288 К                                     | 298 К             | 308 К             | 318 К             | 328 К             |
| 1. | H                             | H                             | H     | -   | 0,330 $\pm$ 0,015 | 0,500 $\pm$ 0,014 | 0,727 $\pm$ 0,031 | 1,037 $\pm$ 0,049 |
| 2. | H                             | CH <sub>3</sub>               | Cl    | 0,142 $\pm$ 0,006                         | 0,218 $\pm$ 0,010 | 0,338 $\pm$ 0,012 | 0,506 $\pm$ 0,021 | 0,734 $\pm$ 0,029 |
| 3. | H                             | H                             | Cl    | 0,143 $\pm$ 0,008                         | 0,224 $\pm$ 0,022 | 0,340 $\pm$ 0,016 | 0,510 $\pm$ 0,019 | 0,740 $\pm$ 0,031 |
| 4. | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H     | 0,224 $\pm$ 0,009                         | 0,346 $\pm$ 0,012 | 0,517 $\pm$ 0,022 | 0,744 $\pm$ 0,036 | 1,045 $\pm$ 0,037 |
| 5. | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | Cl    | 0,143 $\pm$ 0,010                         | 0,225 $\pm$ 0,019 | 0,340 $\pm$ 0,030 | 0,510 $\pm$ 0,009 | 0,740 $\pm$ 0,037 |
| 6. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Cl    | 0,140 $\pm$ 0,014                         | 0,214 $\pm$ 0,017 | 0,331 $\pm$ 0,028 | 0,484 $\pm$ 0,024 | 0,682 $\pm$ 0,041 |

где  $k$  – константа скорости реакции ( $\text{л.моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$ );  
 $a$  – исходная концентрация бензоилхлорида ( $\text{М}$ );  
 $x$  – концентрация бензоилхлорида ( $\text{М}$ ) в момент времени  $t$  (сек);  
 $\Delta$  – поправка, учитывающая изменение концентрации реагентов при термическом расширении хлороформа от 293 К до температуры опыта.  
 $\Delta$  – разность исходной концентрации арилгидразида и удвоенной исходной концентрации бензоилхлорида ( $\text{М}$ ).

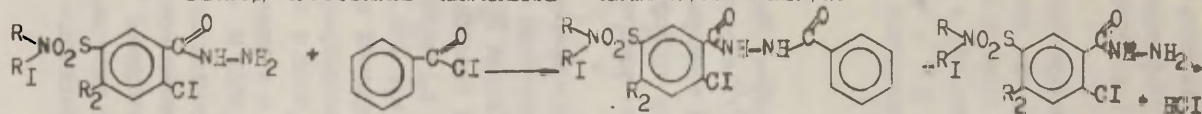
Расчет  $k$  проводился по уравнению I в том случае, когда концентрация бензоилхлорида  $a$  была вдвое меньше концентрации гидразида, и по уравнению II, если соотношение реагирующих компонентов отличалось от стехиометрического. Значения  $k$ , рассчитанные по этим уравнениям, идентичны в пределах ошибки эксперимента.

Политермы констант скоростей описываются уравнением Аррениуса, что подтверждает неизменный механизм реакции в изученном интервале температур и позволило рассчитать величины энергии активации ( $\text{ккал/моль}$ ), предэкспоненциальный фактор  $A$  по уравнению Аррениуса, термодинамические параметры активации (энтальпию  $\Delta H^\ddagger$  ( $\text{ккал/моль}$ ), энтропию  $\Delta S^\ddagger$  (э.е.), свободную энергию  $\Delta G^\ddagger$  ( $\text{ккал/моль}$ ) по Эйрингу<sup>3</sup> (табл.2).

Из табл. I следует, что электроноакцепторные заместители, введенные в бензольное кольцо молекулы арилгидразида, вызывают значительное уменьшение скорости реакции, но с ростом температуры чувствительность молекулы гидразида к влиянию заместителей в бензольном кольце несколько ослабевает (относительное изменение констант скоростей соединений I,3 и 4,5 с ростом температуры уменьшается). Введение же донорных заместителей в сульфамонильную группу молекулы нуклеофила вызывает некоторое увеличение скорости реакции (соед. I,4), но только в молекулах с незамещенным Н-атомом в 4 положении. Незначительность этого увеличения, вероятно, можно объяснить удаленностью сульфамидной группы от реакционного центра молекулы. С уменьшением нуклеофильной реакционной способности

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ

Таблица 2



| №  | R        | $R_I$    | $R_2$ | $\Delta H^\ddagger$<br>ккал/моль | $-\Delta S^\ddagger$ э.е. | $\Delta G^\ddagger$<br>ккал/моль<br>(298 К) | $E_A$<br>ккал/моль | $\ln A$          |
|----|----------|----------|-------|----------------------------------|---------------------------|---|--------------------|------------------|
| 1. | H        | H        | H     | $7,20 \pm 0,16$                  | $36,6 \pm 0,3$            | 18,1  | $7,38 \pm 0,17$    | $11,36 \pm 0,27$ |
| 2. | H        | $CH_3$   | Cl    | $7,08 \pm 0,21$                  | $37,8 \pm 0,8$            | 18,3  | $7,74 \pm 0,21$    | $11,57 \pm 0,19$ |
| 3. | H        | H        | Cl    | $7,46 \pm 0,07$                  | $36,5 \pm 2,4$            | 18,3  | $7,74 \pm 0,14$    | $11,56 \pm 0,23$ |
| 4. | $CH_3$   | $CH_3$   | H     | $6,68 \pm 0,11$                  | $38,3 \pm 0,4$            | 18,1  | $7,06 \pm 0,20$    | $10,86 \pm 0,20$ |
| 5. | $CH_3$   | $CH_3$   | Cl    | $7,52 \pm 0,09$                  | $36,4 \pm 0,3$            | 18,4  | $7,71 \pm 0,18$    | $11,52 \pm 0,29$ |
| 6. | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | Cl    | $7,17 \pm 0,12$                  | $37,5 \pm 1,4$            | 18,4  | $7,47 \pm 0,41$    | $11,08 \pm 0,66$ |



арилгидразида ( введение в 4 положение электроноакцепторного атома хлора) резко снижается до нуля чувствительность молекулы арилгидразида к влиянию заместителей в сульфамидной группе на скорость реакции ацилирования, что подтверждается и литературными данными <sup>4</sup>.

Аналогичные изменения наблюдаются в активационных параметрах реакции (табл.2). Интересно отметить, что изменения энтальпии  $\Delta H^\ddagger$ , свободной энергии  $\Delta G^\ddagger$  и энергии  $E_A$  активации более чувствительны к влиянию заместителей в молекуле арилгидразида, чем энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$ , сохраняющие близкие значения для всей серии исследованных веществ.

### Экспериментальная часть

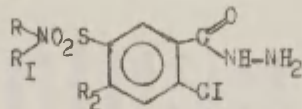
Производные гидразида 2-хлор-5-сульфамойлбензойной кислоты синтезировались по известным методикам <sup>5,6</sup> и очищались многократной перекристаллизацией до постоянной температуры плавления (табл.3). Очистка и контроль чистоты хлороформа и бензоилхлорида описаны ранее <sup>1</sup>. Кинетические измерения проводились аналогично <sup>2</sup>.

Концентрацию гидразидов определяли потенциометрическим титрованием на pH-метре pH-12I 0,01 М раствором нитрита натрия с платиновым ЭТЛ-01 М и хлорсеребряным ЭВЛ-1М1 электродами в присутствии катализатора калия бромида и медиатора: 0,001 М растворов  $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Скорости реакции ацилирования изучались при 288, 298, 308, 318, 328 К. Опыты осуществлялись в трехкратной повторности и содержали 6-8 измерений. Начальная концентрация гидразидов, варьирувавшаяся в пределах 0,004-0,0002 М бензоилхлорида, в ряде опытов была стехиометричной, а в ряде - отличалась от стехиометричной с  $\Delta \approx -0,0001-0,0001$  М. Оценка точности полученных величин осуществлялась методом математической статистики (надежность 0,95) <sup>7</sup>. Термодинамические параметры активации вычислялись по известным методикам <sup>4</sup> методом наименьших квадратов. Точность расчетов кинетических параметров оценивалась величиной среднеквадратичного отклонения.

Таблица 3

ГИДРАЗИДЫ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ХЛОР-5-СУЛЬФАМОИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ



| №<br>п.п. | R                             | R <sub>I</sub>                | R <sub>2</sub> | T <sub>0</sub> пл.<br>°C | Найдено, % |       | Брутто-формула  | Вычислено, % |       |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------|------------|-------|---|--------------|-------|
|           |                               |                               |                |                          | N          | S     |   | N            | S     |
| I.        | H                             | H                             | H              | 181-183                  | 17,00      | 12,87 | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S                 | 16,83        | 12,84 |
| 2.        | H                             | CH <sub>3</sub>               | Cl             | 207-209                  | 14,22      | 10,89 | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S   | 14,09        | 10,75 |
| 3.        | H                             | H                             | Cl             | 198-200                  | 14,51      | 11,26 | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S   | 14,79        | 11,29 |
| 4.        | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H              | 175-177                  | 15,18      | 11,48 | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S                | 15,13        | 11,55 |
| 5.        | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | Cl             | 181-183                  | 13,60      | 10,33 | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S  | 13,46        | 10,27 |
| 6.        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Cl             | 161-162                  | 12,51      | 9,53  | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S | 12,35        | 9,42  |

### Литература

1. Е.Н.Свечникова, А.Н.Гайдукевич, Е.Я.Левитин, А.А.Кравченко, С.Г.Леонова, Е.В.Дынник. Реакц. способн. орг.соед., 21, 84 (1984).
2. А.М.Греков, М.С.Соловьева. Укр.хим.ж., 27, 251 (1961)
3. С.Глесстон, К.Лейдлер, Х.Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакции. ИЛ, М., 1948.
4. А.М.Греков, В.А.Веселов. Физическая химия гидразина. "Наукова думка", Киев, 1979.
5. H. Zimmer, J. Org. Chem., 24, 1140 (1959).
6. А.М.Греков, В.Я.Веселов. Ж.орг.х., 13, 107(1977)
7. К.Дозффель. Статистика в аналитической химии. "Мир", М., 1969.

УДК 541.6 + 681.3 : 541.127

ПАКЕТ ПРОГРАММ ДЛЯ МАШИННОГО ХРАНЕНИЯ И АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОИСКА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ И ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ И РАВНОВЕСИЯ

I. Система цифрового кодирования уравнений химических реакций

Т.Ю. Юриадо, В.А. Пальм

Кафедра органической химии, Тартуский государственный университет, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 15 октября 1984 г.

Составлен пакет программ для компактного машинного хранения и поиска параметров корреляционных уравнений и вычисления на их основе констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Пакет реализован на ЭВМ ЕС 10-60, в его массивы введены параметры около 2000 корреляционных уравнений. Описана система цифрового кодирования уравнений химических реакций, в которой реакционные уравнения рассматриваются как определенные последовательности типовых электрофилов и нуклеофилов с входящими в их состав переменными заместителями.

Введение

Хранение больших массивов данных и автоматический поиск последних в рамках этих массивов представляют важное направление использования вычислительной техники. Применительно к нуждам точных наук это означает создание банков (экспериментальных) данных для машинного хранения и сопряженных с такими банками программ поиска и выдачи на печать какой-либо произвольно заданной выборки из этих данных.

С точки зрения органической химии, практически важным является хранение стандартных справочных данных о тех или иных свойствах (константах) органических соединений. Среди таких свойств особо важное значение имеют константы скорости и равновесия для реакций с участием ковалентно построенных соединений. Нетрудно понять, что знание значений всех нужных констант скорости и равновесия эквивалентно исчерпывающей информации о собственно-химической стороне соответствующих процессов.

Как и в любом другом случае источником информации о величинах констант скорости и равновесия могут служить либо соответствующие экспериментальные измерения, либо теоретический расчет. Разумеется, что в случае наличия достаточно общих, адекватных и экономных (в смысле объема вычислений) теоретических моделей расчетная оценка представляется, по тривиальным соображениям, более предпочтительной. Особо это относится к органической химии. Легко показать, что число всевозможных соединений, принадлежащих к какому-либо классу органических соединений, больше любого заданного конечного числа, то есть оно бесконечно большое. Поскольку во многих реакциях участвует более чем одно соединение и, кроме того, возможна еще вариация условий (температуры, растворителя, катализатора и т.д.), то о бесконечности числа возможных констант скорости и равновесия и говорить не приходится. Поэтому нет никакой реальной надежды получить достаточно всеобъемлющую экспериментальную информацию о константах скорости и равновесия всевозможных реакций.

С другой стороны, по настоящее время отсутствует достаточно точная фундаментальная теоретическая модель, которая позволила бы осуществить вычислительную оценку этих констант.

Тем не менее вычисление значений констант скорости для многих реакций реально осуществимо в рамках формального подхода, реализованного в виде так называемых корреляционных уравнений (для обзора см. монографию<sup>1</sup>, а для сжатого описания в<sup>2</sup>).

Корреляционные уравнения открывают возможность использования экспериментальных значений констант скорости и



равновесия<sup>\*</sup> для некоторого числа базовых реакций в целях вычислительной оценки namного большего числа аналогичных (по некоторому набору признаков) реакций, для которых экспериментальные значения этих констант неизвестны. Благодаря этому, в качестве массива экспериментальной информации, рассматриваемого в качестве стандартных справочных данных, могут быть использованы параметры корреляционных уравнений, позволяющие вычислять константы скорости или равновесия для соответствующих реакционных серий. Этим достигается, с одной стороны, компактность хранения уже известной экспериментальной информации. С другой стороны, существенно (на много порядков величины) расширяется число реакций, для которых могут быть получены оценки констант. В большинстве случаев точность описания в рамках метода корреляционных уравнений не настолько уступает точности экспериментальных оценок, чтобы вычисленные значения констант перестали быть достаточно адекватными. Поэтому имеет прямой смысл дополнить банк экспериментальных значений констант банком параметров корреляционных уравнений и соответствующей вычислительной схемой. Такой принцип реализован в таблицах<sup>2</sup>. Однако ясно, что табличная форма хранения и ручная обработка информации сильно ограничивают возможности как оперативного пополнения хранимой информации, так и проверки корректности вычислений в рамках метода корреляционных уравнений. Гарантия такой корректности и служит веским дополнительным доводом в пользу автоматизации вычислений, исходя из значений хранимых в банке корреляционных параметров.

Машинное хранение параметров корреляционных уравнений и вычисление на этой основе констант скорости и равновесия требует того или иного решения проблемы кодирования реакций и структур. Для ввода, хранения и поиска в рамках банка экспериментальной информации о константах скорости и равновесия создан универсальный язык линейного кодирования (топологически заданных) структур (ЛИНКС)<sup>3, 4</sup>. В основе системы

---

<sup>\*</sup> Реально речь идет, конечно, о более широком классе свойств, например, некоторых спектральных данных и т.д.

хранения информации на базе этого языка лежит принцип трансформации входного ЛИНКС-кода в соответствующий отмеченный граф.

Однако кодирование реакции на языке ЛИНКС требует определенной тренировки. Кроме того, эти коды реакции не всегда наглядно и непосредственно отражают логику определения реакционных серий с варьируемой структурой, принятой в рамках метода корреляционных уравнений. Поэтому нам показалось целесообразным реализовать хотя и менее универсальный, но более простой для практического применения и непосредственно связанный с логикой системы корреляционных уравнений метод цифрового кодирования реакций и структур. В описываемом ниже варианте цифровое кодирование используется в качестве входного языка для подготовки заказов на вычисление констант. В дальнейшем не представляет каких-либо принципиальных трудностей дополнить систему соответствующими таблицами кодов для перевода ЛИНКС-кода, или любого другого способа явного использования языка структурных формул, в цифровые коды, используемые в нашей системе.

Конкретные перечни охваченных реакционных серий, типов корреляционных уравнений и их параметров соответствуют приведенному в таблицах<sup>2</sup>. Созданная система открыта для дальнейшего пополнения новыми сериями и более совершенными и универсальными корреляционными уравнениями. Пакет программ написан на языке ФОРТРАН и реализован на ЭВМ ЕС 10-60 вычислительного центра ТГУ. Основой его работы являются массивы с присвоенными исходными значениями, в которые введены параметры около 2000 корреляционных уравнений, вошедших в справочник<sup>2</sup> для следующих типов реакций\*: 1/ (диссоциация водородных кислот), 2/ (передача протона), 3/ (нуклеофильное замещение у неароматического центра), 4/ (бимолекулярное нуклеофильное замещение у насыщенного центра), 6/ (присоединение по кратным связям), 8/ (гидролиз сложных эфиров), 9/ (реакций карбонильных соединений), 10/ (электрофильное замещение в ароматическом ядре), 11/ (нуклеофильное замещение в ароматичес-

\* Используется индексация, принятая в таблицах<sup>2, 5</sup>.

ком ядре), константы заместителей и растворителей, а также программы, которые обеспечивают поиск типовых и конкретных реакций на основе специального цифрового кода, поиск растворителей на основе цифрового кода, используемого в таблицах<sup>5</sup>, поиск температур, определение индексов корреляционных уравнений по данным поиска, вычисление на основе последних констант скорости и равновесия, а также выдачу для печати вычисленных данных и примечаний.

Работа пакета организована в режиме OVERLAY. В памяти машины рабочая программа занимает 210 килобайтов.

Информационные массивы пакета могут быть без принципиальных трудностей дополнены новыми данными. Введение совершенно новых типов корреляционных уравнений может быть реализовано независимо от системы поиска реакций.

### Система цифрового кодирования уравнений химических реакций

#### I. Общие замечания

Рассматриваемая ниже программная система в принципе должна быть приспособлена для использования любым заказчиком-химиком. Поэтому оказалось целесообразным составить хотя и не совсем универсальный, но зато достаточно однозначный и простой способ кодирования химических структур и реакционных уравнений, вытекающий из самой логики корреляционного анализа. На наш взгляд, ограниченная область применимости не является в данном случае существенным недостатком, поскольку достигается охват большей части случаев, имеющих практическое значение. К тому же, систему можно расширить добавлением некоторых простых правил, которые не вызывают необходимости каких-нибудь изменений в уже существующих частях программы. Следует также иметь в виду, что структуры с очень разветвленными заместителями вряд ли имеют особое значение в рамках метода корреляционных уравнений, составляющего основу описываемой программной системы.

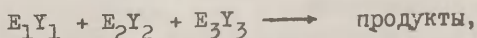
#### 2. Основные принципы

Принятый способ исходит из следующих основных положений.



2.1. Самым предпочтительным кодом как с точки зрения широкого круга заказчиков, так и в смысле простоты программ обработки является цифровой код.

2.2. В принципе каждое реакционное уравнение из указанных выше типов реакции может быть в общем виде представлено как



где  $E_i$  -- электроположительные уходящие группы (или в случае отсутствия  $Y_i$  -- электрофилы  $E_i^{\Delta+}$ ) и  $Y_i$  -- электроотрицательные уходящие группы (или в случае отсутствия соответствующего  $E_i$  -- нуклеофилы  $Y_i^{\Delta-}$ ); притом каждый из указанных  $E_i$  и  $Y_i$  может в конкретном случае отсутствовать. В нашей конкретной системе недопустимо только совместное отсутствие  $E_1$  и  $Y_1$ , а при наличии двух реагентов и совместное отсутствие  $E_2$  и  $Y_2$ .

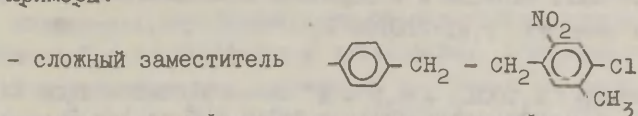
Требование представляемости реакционных уравнений по данной схеме является одной из главных причин уже указанной ее неприменимости при кодировании некоторых типов реакции (например, реакции отщепления с образованием кратной связи) и необходимость введения дополнительных правил.

2.3. Все конкретные химические реакции этих типов можно в указанном виде представить, используя ограниченное количество типовых  $E_i$  и  $Y_i$ , которые, как правило, содержат один или несколько переменных заместителей, например типовые  $E_i$   $\text{XO}(=\text{O})-$ ,  $\text{X}_2\text{C}:- = \text{CX}_1-$ ,  $\text{CX}_1\text{X}_2\text{X}_3-$ ,  $\text{NX}_3\text{X}_4\text{CX}_1\text{X}_2-$  и др. и типовые  $Y_i$   $\text{XO}\equiv\text{C}-$ ,  $\text{X}_2\text{N}=\text{N X}_1-$ ,  $\text{N X}_1\text{X}_2\text{X}_3-$ ,  $\text{C X}_3\text{X}_4\text{CX}_1\text{X}_2-$  и др., где  $X_1$  -- переменный заместитель. Некоторые типовые  $E_i$  и  $Y_i$  содержат двухвалентный переменный заместитель, например,  $E_i$   $\text{X}-\text{C}_{\text{аром.}}-$  и  $Y_i$   $\text{X}_1-\text{C}_{\text{аром.}}^+-\text{X}_2-$ ,  $\text{X}-\text{N}_{\text{аром.}}^+$  и др.

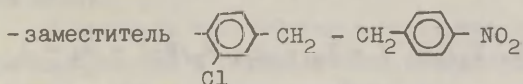
Каждой такой структурной единице присвоен двухзначный цифровой код. В настоящем варианте списки типов  $E_i$  и  $Y_i$  включают 47 и 62 структурных единицы, соответственно. Списки могут быть дополнены новыми единицами. Типовые  $E_i$  и  $Y_i$  ( $E_i^{\Delta+}$  и  $Y_i^{\Delta-}$ ) и их цифровые коды приведены в таблицах I и 2.


2.4. Примкнутые к типовым  $E_i$  и  $Y_i$  переменные заместители  $X_i$  можно, в свою очередь, представить как составленные из типовых мостиков и вторичных заместителей. Для значительного упрощения системы кодирования введено еще одно ограничение, которое, однако, вряд ли является существенным при корреляционном подходе, включающем в основном несложные заместители: вторичное замещение разрешается только при последнем мостике.

Примеры:



состоит из мостиков фенилен-метилеи-метилеи-фенилен и вторичных заместителей 2- $\text{NO}_2$ , 4- $\text{Cl}$  и 5- $\text{CH}_3$ ;



можно кодировать только в том случае, если описан типовой мостик . Примкнутым к упомянутым в пункте 2.3 ти-

повым  $E$  и  $Y$  двухвалентным переменным заместителям соответствуют трехвалентные типовые мостики (как правило -- фрагменты циклов).

Каждому типовому мостику и вторичному заместителю присвоен трехзначный цифровой код. Типовые мостики и вторичные заместители, а также их цифровые коды приведены в таблицах 3 и 4.

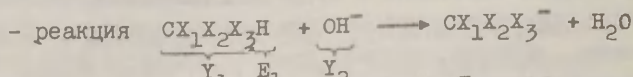
2.5. Записывая каноническим способом коды типовых нуклеофилов и электрофилов и входящих в их состав переменных заместителей, можно закодировать практически все (исключая, как сказано, реакции с очень сложными заместителями) конкретные реакции указанных выше типов.

3. Код реакции в общем виде (КРОВ).

КРОВ состоит из одного восьмизначного и одного четырехзначного чисел. Первое из них образуется из кодов  $E_1$ ,  $Y_1$ ,  $E_2$  и  $Y_2$ , а второе из кодов  $E_3$  и  $Y_3$ . Взамен кода отсут-

ствующего нуклеофила или электрофила записывается 00.

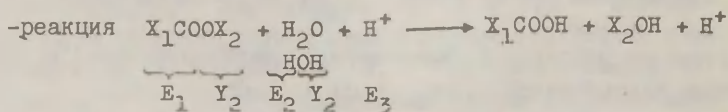
Примеры:



Коды:  $\text{E}_1/\text{H-}/ = 1$ ,  $\text{Y}_1/\text{CX}_1\text{X}_2\text{X}_3^-/ = 2$ ,  $\text{Y}_2/\text{XO:}^-/ = 25$

КРОВ I020025 0

КРОВ может быть записан и в обратной последовательности реагирующих веществ, т.е. 250I02 0;

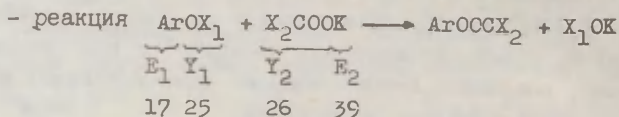


Коды:  $\text{E}_1/\text{X}_1\text{CO-}/ = 8$ ,  $\text{Y}_1/\text{XO:}^-/ = \text{Y}_2 = 25$ ,  $\text{E}_2/\text{H-}/ = \text{E}_3 = 1$

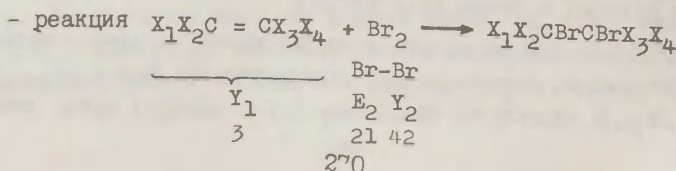
КРОВ 8250I25 I00

или I250825 I00

Примечание: В пределах рассматриваемых нами типов реакций третьим реагентом всегда является катализатор, код которого следует писать последним. Если же в каталитической реакции кроме катализатора участвует только один реагент, то код катализатора можно писать как первым, так и вторым, но во всех случаях с целью более экономной работы программы желательно придерживаться порядка записи, который используется в таблицах<sup>2, 5</sup>, т.е. указанного в наших примерах первым.



КРОВ I7253926 0 или 3926I725 0



#### 4. Коды переменных заместителей, входящих в состав типовых нуклеофилов и электрофилов (КПЗ).

В массивы идентификации реакции КПЗ введены строго в порядке увеличения индекса электрофилов и нуклеофилов, т.е. в первую очередь заместители электрофила  $E_1$  (если такой существует), тогда  $Y_1$  и т.д. В пределах одной структурной единицы (т.е. электрофила или нуклеофила) последовательность КПЗ, в случае нахождения заместителей в неэквивалентных положениях, определена системой индексации переменных заместителей в электрофилах и нуклеофилах. В случае заместителей в эквивалентных положениях программа гарантирует безотказную работу при любой последовательности КПЗ. В описываемом варианте принят, однако, определенный порядок и для тех кодов.

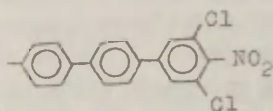
В массивах идентификации находятся коды не для конкретных реакций с определенными заместителями, а коды реакционных серий, соответствующих корреляционным уравнениям, т.е. как правило, в одном переменном заместителе (или в 2-х--3-х заместителях) имеется переменный вторичный заместитель (ПВЗ). В массивах идентификации КПЗ для заместителя с ПВЗ в случае заместителей в эквивалентных положениях всегда находится на последнем месте, а остальные КПЗ введены в массив по мере усложнения заместителей.

Каждый КПЗ состоит из трех до десяти целых чисел. Заместители, для кодирования которых требуется более десяти чисел, в данной системе не допускаются. В состав кода входят индексы мостиков (ИМ) (из табл. 3), признак конца перечня кодов мостиков  $-I/$ , число вторичных заместителей (ЧЗ) и индексы вторичных заместителей (ИЗ) (из табл. 4) или вторичных заместителей с указанием положения заместителей (если последний мостик имеет более, чем одно дозволенное положение замещения), в том числе код ПВЗ без указания положения замещения (всегда в последней позиции). ПВЗ кодируются следующим образом:

$-I$  -- ПВЗ в фенильном (ароматическом) ядре,

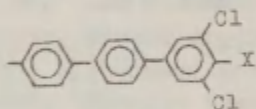
- 2 -- насыщенный алкил,
- 3 -- функциональные группы, а также винил и другие не-насыщенные заместители, фенил и т.д.
- 4 -- ПВЗ типа  $CX_{i(i=1, n)} H_{3-n}$  (замещенные метилы), где X -- неалкильный заместитель (функциональная группа и т.д.),
- 5 -- "смешанный" ПВЗ (совместная обработка данных для серии с ПВЗ типов -2 и -4).

Примеры:



Коды: мостик  $-C_6H_4-$  -3, Cl - 54,  $NO_2$  - 105

КПЗ:  $\underbrace{3 \quad 3 \quad 3}_{IM} \quad -I \quad \underbrace{3}_{ЧЗ} \quad \underbrace{3054 \quad 4105 \quad 5054}_{ИЗ}$



КПЗ:  $\underbrace{3 \quad 3 \quad 3}_{IM} \quad -I \quad \underbrace{3}_{ЧЗ} \quad \underbrace{3054 \quad 5054}_{ИЗ} \quad -I$

## 5. Запись КПЗ в заказе для программы.

Для заказчика важен порядок записи заказа, на основе которого программа производит идентификацию реакции, поиск соответствующего корреляционного уравнения и вычисление по этому уравнению нужной константы скорости или равновесия.

Запись КРОВ идентична с кодом в массивах идентификации, т.е. записывается по правилам, указанным в пункте 3.

При записи КПЗ имеются некоторые различия с рассмотренной в пункте 4 системой, так как в массивах идентификации представлены коды реакционных серий, в то время, как в заказе записываются коды конкретных реакций с определенными заместителями.

В состав КПЗ заказа входят как и при КПЗ массивов иден-



тификации индексы мостиков (ИМ) и признак конца перечня мостиков (-I), а за ними следуют индексы вторичных заместителей или вторичных заместителей с указанием положения замещения и признак конца перечня кодов вторичных заместителей (-I).

### 5.1. Правила использования кодов мостиков.

Мостики подразделяются в следующие группы (в скобках индексы из табл. 3):

- а) метиленовый и этиленовый мостик (I--2),
- б) циклы, в которых разрешено более, чем одно положение вторичного замещения (ЦБФП) (3--40),
- в) циклы, в которых разрешено только одно положение вторичного замещения (ЦФП) (4I--I00),
- г) другие мостики (ДМ) (I0I--I50).

Метиленовый мостик можно в заказах использовать без всяких ограничений.

Этиленовый мостик разрешается использовать только в случаях, когда конечный фрагмент заместителя имеет вид  $-CX_1X_2-$   $-CX_3X_4$ , а в списке нет мостика  $-CX_1X_2-$ . В любом случае недопустимо использование этиленового мостика при заказе чисто-алкильных заместителей.

ЦБФП имеют несколько положений вторичного замещения только в качестве последнего мостика. Разрешенные положения указаны в табл. 3. Если же код ЦБФП используется для обозначения мостика, который не является последним, надо руководствоваться второй графой табл. 3, где указаны все реально имеющиеся в массивах идентификации фрагменты. Если в этой графе нет нужного фрагмента, то соответствующий ЦБФП не может быть заказан в качестве промежуточного мостика.

Для ЦФП разрешены только те положения, которые указаны в табл. 3. Некоторые ЦФП не могут использоваться в качестве последнего мостика (см. мостики 57--60, 8I,--85).

Некоторые ДМ (I0I--I04) нельзя использовать в качестве последнего или предпоследнего мостика. Это относится и к таким ДМ, которые входят в состав вторичных заместителей. Их желательно использовать в качестве последнего мостика только в том случае, если соответствующий сложный вторичный замести-

тель в табл. 4 отсутствует. В случае сомнений заказ нужно оформить в обоих вариантах, чтобы добиться положительного ответа.

### 5.2. Правила использования кодов вторичных заместителей.

Как уже указано, вторичное замещение разрешается только при последнем мостике.

Алкильные заместители, указанные в табл. 4, не должны быть заказаны как состоящие из более простых мостиков и вторичных заместителей. Например, неопентил надо заказать как заместитель I4, а не как мостик I + заместитель I3. То же самое, но менее строго, относится к составным (содержащим мостики) заместителям (например, 76--86, 96--I03 и др.).

Для вторичного заместителя в ЦБП всегда надо указать положение в виде

$$i_{\text{общий}} = I000 \times i_{\text{положение}} + i_{\text{заместитель}}$$

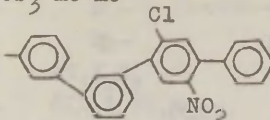
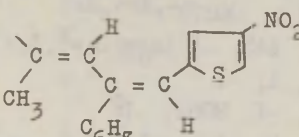
где  $i_{\text{общий}}$ ,  $i_{\text{положение}}$  и  $i_{\text{заместитель}}$  сводный индекс, индекс положения и индекс заместителя, соответственно.

В ЦП вторичные заместители можно записать как без указания, так и с указанием положения. В первом случае автоматически считается, что замещение относится к дозволенному положению, во втором -- проверяется правильность положения и в случае несовпадения заказанного положения с разрешенным печатается соответствующее сообщение.

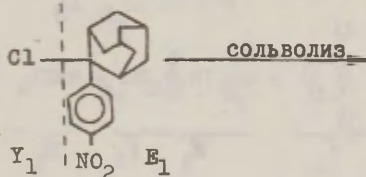
### 5.3. Примеры записи кодов заместителей (в качестве символа разделителя цифровых кодов указана запятая).

Для некоторых конкретных заместителей коды имеют следующий вид:

|   | ИМ     | ИЗ          |
|---|--------|-------------|
| -H  | -I,    | I, -I       |
| -CH <sub>3</sub>  | -I,    | 2, -I       |
| -C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | -I,    | I8, -I      |
| -C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | I, -I, | 3, 4, 4, -I |

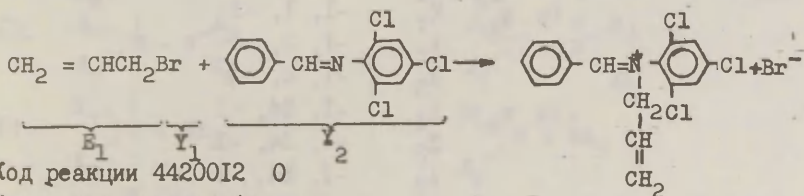
|   | ИМ                | ИЗ                   |
|---|-------------------|----------------------|
| $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  | I, -I,            | 40, -I               |
| или   | I, 46, -I,        | I, -I                |
| $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$   | I, -I,            | I45, -I              |
| или   | I, 3, -I          | I, -I                |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{Me} \quad \text{CF}_3 \\   \quad   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ \text{CF}_3 \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ | I04, I03, 2, -I   | I002, II75, 2054, -I |
|    | 58, 58, 3, -I     | 2054, 5I05, 4I45, -I |
|    | II3, II7, I7, -I, | 4I05, -I             |

#### 5.4. Примеры записи кодов реакции с учетом заместителей.



Код реакции 464I0000 0

Коды заместителей (в  $E_1$ ):  $X_1$  3, -I, 4I05, -I  
 $X_2$  22, -I, I, -I



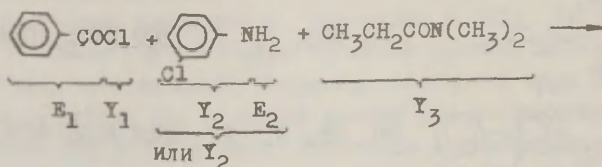
Код реакции 44200I2 0

Коды заместителей (в  $E_1$ ):  $X_1$  -I, I, -I  
 $X_2$  -I, I, -I  
 $X_3$  -I, 5I, -I



(в  $Y_2$ ):  $X_I$  3, -I, 2054, 4054, 6054, -I  
 $X_2$  -I, I, -I  
 $X_3$  -I, I45, -I  
(или 3, -I, I, -I)

Или код реакции I20442 0, далее  $/Y_1/ = /Y_2/$  и  $/E_2/ = /E_1/$ .



Код реакции 84I0II6 0037 (или II6084I 0037)

или 84I00II 0037 (или II084I 0037)

Коды заместителей (в  $E_1$ )  $X_I$  -I, I45, -I (или 3, -I, I, -I)

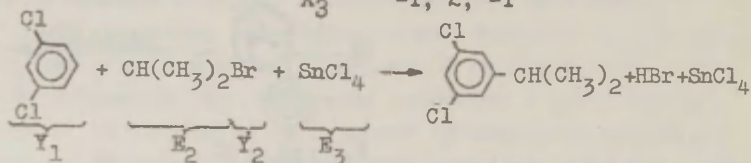
(в  $Y_2$ )  $X_I$  -I, I, -I

$X_2$  3, -I, 3054, -I

(в  $Y_3$ )  $X_I$  -I, 3, -I

$X_2$  -I, 2, -I

$X_3$  -I, 2, -I



( $E_1 = -H$ )

Код реакции I090442 3500 (или 4420I09 3500)

Коды заместителей (в  $Y_1$ )  $X_I$  6, -I, 3054, 5054, -I

(в  $E_2$ )  $X_I$  -I, I, -I

$X_2$  -I, 2, -I

$X_3$  -I, 2, -I

(в  $E_3$ )  $X_I$  -I, 54, -I

$X_2$  -I, 54, -I

$X_3$  -I, 54, -I

$X_4$  -I, 54, -I

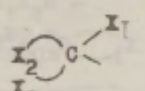
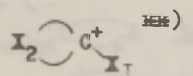
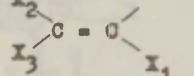
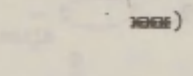
Таблица I

Типовые электрофилы  $E^{\Delta+}$  и соответствующие уходящие группы  $E^-$  и их кодовые индексы

| Код | $E^-$   | $E^{\Delta+}$   |
|-----|---|---|
| I.  | $H^-$   | $H^+$   |
| 2.  | $D^-$   | $D^+$   |
| 3.  | $T^-$   | $T^+$   |
| 4.  | $OX_1X_2X_3^-$  | $O^+X_1X_2X_3$  |
| 5.  | $O:X_3X_4O X_1X_2^-$  | $OX_3X_4=OX_1X_2$   |
| 6.  | $C:X_2=OX_1^-$  | $CX_2=OX_1$   |
| 7.  | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C-O^- \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$      | $X_1 - \begin{array}{c} O \\    \\ C \\   \\ X_2 \end{array}$                     |
| 8.  | $X - \begin{array}{c} O \\    \\ C \end{array} -$                                 | $X - \begin{array}{c} O \\    \\ C^+ \end{array}$                                 |
| 9.  | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C - N^-X_3 \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$ | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C=NX_3 \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$     |
| 10. | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C - S^- \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$    | $X_1 - \begin{array}{c} S \\    \\ C \\   \\ X_2 \end{array}$                     |
| 11. | $X - \begin{array}{c} O \\    \\ C \end{array} = N^-$                             | $X - C \equiv N$  |
| 12. | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C - OX_3 \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$   | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C = OX_3^+ \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$ |
| 13. | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C - N^+X_3 \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$ | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C = N^+X_3 \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$ |
| 14. | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C - SX_3 \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$   | $X_1 \begin{array}{c}   \\ \diagup \\ C = SX_3^+ \\ \diagdown \\ X_2 \end{array}$ |
| 15. | $O^- - \begin{array}{c} O \\    \\ C \end{array} -$                               | $O = C = O$   |

| Код | В -  | В $\Delta^+$  |
|-----|--|---|
| 16. | $S^- - \overset{\overset{S}{\parallel}}{C} -$  | $S = C = S$   |
| 17. | $X - \text{аром.}$<br>см. также 46   | $X - C^+ \text{аром.} \quad *)$                               |
| 18. | $X - N^- - O -$  | $X - N = O$   |
| 19. | $O_3^-$  | $O_3^+$   |
| 20. | $Cl -$   | $Cl^+$  |
| 21. | $Br -$   | $Br^+$  |
| 22. | $I -$  | $I^+$   |
| 23. | $NO_2^-$   | $NO_2^+$  |
| 24. | $XN^- - NX_1$  | $X_2N = NX_1$   |
| 25. | $X - \overset{\overset{O}{\parallel}}{S} -$  | $X - S^+ -$   |
| 26. | $XSO_2^-$  | $XSO_2^+$   |
| 27. | $\begin{array}{c} X_1 \quad O^- \\ \diagdown \quad / \\ + \\ \diagup \quad \diagdown \\ X_2 \quad P \end{array}$ | $\begin{array}{c} O^- \\   \\ X_1 - P^{2+} - X_2 \end{array}$ |
| 28. | $\begin{array}{c} X_1 \\ \diagdown \\ X_2 \end{array} B -$   | $X_1 - B^+ - X_2$   |
| 29. | $B^- X_1 X_2 X_3$  | $BX_1 X_2 X_3$  |
| 30. | $AlCl_3^-$   | $AlCl_3$  |
| 31. | $X_1 X_2 X_3 Al^-$   | $AlX_1 X_2 X_3$   |
| 32. |  | $ZnX_1 X_2$   |
| 33. |  | $FeX_1 X_2 X_3$   |
| 34. |  | $GaX_1 X_2 X_3$   |
| 35. |  | $SnX_1 X_2 X_3 X_4$   |
| 36. |  | $TiX_1 X_2 X_3 X_4$   |

\*) X -- фрагмент ароматического цикла

| Код | $E^-$   | $E^{\Delta+}$   |
|-----|---|---|
| 37. |   | $Li^+$  |
| 38. |   | $Na^+$  |
| 39. |   | $K^+$   |
| 40. |   | $X - Mg^+$  |
| 41. |   | $X - Zn^+$  |
| 42. |   | $X - Hg^+$  |
| 43. | $X - S -$   |   |
| 44. | $H = O -$   | $NO^+ -$  |
| 45. |   | $Cu^+$  |
| 46. |  |  |
| 47. |  |  |

\*\*  $X_2$  -- фрагмент цикла

\*\*\*  $X_I$  и  $X_2$  в trans -положении

Типовые нуклеофилы  $Y: \Delta^-$  и соответствующие уходящие группы  $Y^-$  и их кодовые индексы

| Код | Y  | Y: $\Delta^-$                          |
|-----|--|--|
| I.  | H -  | H <sup>-</sup>                         |
| 2.  | $CX_1X_2X_3^-$                                 | $C: X_1X_2X_3$                         |
| 3.  | $C^+X_3X_4CX_1X_2^-$                           | $CX_3X_4 = CX_1X_2$                    |
| 4.  | $C^+X_2 = CX_1^-$                              | $CX_2 = CX_1$                          |
| 5.  | $CX \equiv C^-$                                | $CX \equiv C: ^-$                      |
| 6.  | $N^+X \equiv O^-$                              | $N^+X \equiv O: ^-$                    |
| 7.  | $N \equiv C^-$                                 | $N \equiv C: ^-$                       |
| 8.  | $X_1 \text{---} C^+ \text{---} X_2$<br>аром. - | $X_1 \text{---} C^+ \text{---} X_2$ *) |
| 9.  | $X \text{---} C^-$<br>аром. -                  | $X \text{---} C: ^-$ *)                |
| 10. | $X - \overset{O}{\parallel} C^-$               | $X - C: ^-$                            |
| II. | $N^+X_1X_2X_3^-$<br>см. также 57               | $N: X_1X_2X_3$                         |
| 12. | $CX_2X_3 = N^+X_1^-$                           | $CX_2X_3 = N: X_1$                     |
| 13. | $NX_2 = N^+X_1^-$                              | $NX_2 = N: X_1$                        |
| 14. | $CX \equiv N^+^-$                              | $CX \equiv N:$                         |
| 15. | $N \equiv N^+^-$                               | $N \equiv N:$                          |
| 16. | $NX_1X_2^-$                                    | $N: X_1X_2$                            |
| 17. | $CX_1X_2 = N^-$                                | $CX_1X_2 = N: ^-$                      |
| 18. | $C^- \equiv N^+^-$                             | $C^- \equiv N$                         |
| 19. | $O = N^-$                                      | $O = N: ^-$                            |
| 20. | $O_2N^-$                                       | $O_2N: ^-$                             |
| 21. | $N_3^-$  | $N_3^-$                                |
| 22. | $X \text{---} N^+ \text{---} \text{аром.}$     | $X \text{---} N: \text{аром.}$ *)      |




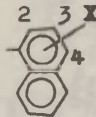
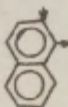
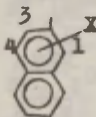



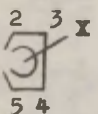
\* X -- фрагмент ароматического цикла.

| Код                  | Y -   | X: Δ -  |
|----------------------|---|---|
| 23.                  | $\text{X} \text{---} \text{N}^+ \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \text{аром.} \end{array}$ | $\text{X} \text{---} \text{N} \rightarrow \text{O}^- \begin{array}{c} \text{аром.} \end{array}$ |
| 24.                  | $\text{O}^+ \text{X}_1 \text{X}_2^-$  | $\text{O}: \text{X}_1 \text{X}_2$   |
| 25.                  | $\text{OX}^-$   | $\text{O}^-: \text{X}$  |
| см. также 26—36 и 56 |   |   |
| 26.                  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{XCO}- \end{array}$                             |   |
| 27.                  | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{XCO}- \end{array}$                             |   |
| 28.                  | $\text{NX}_1 \text{X}_2 \text{O}^-$   |   |
| 29.                  | $\text{O}_2 \text{NO}^-$  |   |
| 30.                  | $\begin{array}{c} + \\ \text{ONXO}^- \end{array}$   |   |
| 31.                  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X}_1 \text{X}_2 \text{PO}^- \end{array}$       |   |
| 32.                  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{XP(OH)O}^- \end{array}$                        |   |
| 33.                  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{XP(O}^-\text{)O}^- \end{array}$                |   |
| 34.                  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{XAs(OH)O}^- \end{array}$                       |   |
| 35.                  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{XAs(O}^-\text{)O}^- \end{array}$               |   |
| 36.                  | $\text{BX(OH)O}^-$  |   |
| 37.                  | $\text{NX}_2 \text{X}_3 \text{---G(X}_1\text{)} = \text{O}^+ \text{---}$                        |   |
| 38.                  | $\text{X}_1 \text{X}_2 \text{C} = \text{O}^+ \text{---}$  |   |
| 39.                  | $\text{X}_1 \text{X}_2 \text{S} = \text{O}^+ \text{---}$  |   |
| 40.                  | $\text{F}^-$  |   |
| 41.                  | $\text{Cl}^-$   |   |
| 42.                  | $\text{Br}^-$   |   |
| 43.                  | $\text{I}^-$  |   |

| Код | Y -  | Y; Δ-  |
|-----|--|--|
| 44. | $P^+X -$                                   |  |
| 45. | $Cl^+X -$                                  |  |
| 46. | $Br^+X -$                                  |  |
| 47. | $I^+X -$                                   |  |
| 48. | $P^+X_1X_2X_3 -$                           |  |
| 49. | $SX -$                                     |  |
| 50. | $\overset{O}{\underset{  }{X}CS} -$        |  |
| 51. | $S^+X_1X_2 -$                              |  |
| 52. | $OX_1X_2 = S^+ -$                          |  |
| 53. |  |  |
| 54. | $X_2 - \overset{X_1}{\underset{ }{C}} -$   | $\overset{BF_4^-}{X_2 - \overset{X_1}{\underset{ }{C}} :^-}$ |
| 55. | $X_2 - \overset{X_I}{\underset{ }{N}^+} -$ |  |
| 56. | $\overset{O}{\underset{  }{X}SO} -$        |  |
| 57. | $(X_4^-)N^+X_1X_2X_3 -$                    |  |
| 58. | $\overset{O}{\underset{ }{O_4}Cl} -$       |  |
| 59. | $\overset{O}{\underset{  }{HO}SO} -$       |  |
| 60. | $X - \overset{O}{\underset{ }{N}} -$       | $X - \overset{O}{\underset{ }{N}} :^-$                       |

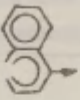
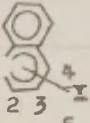
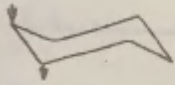
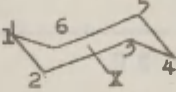
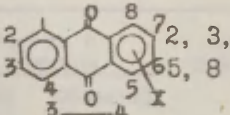

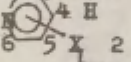


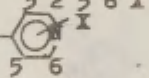
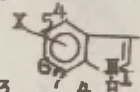
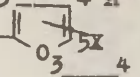

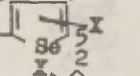


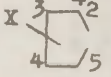
Таблица 3

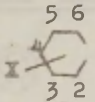
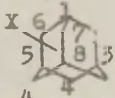
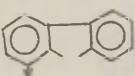
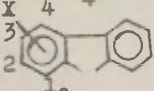
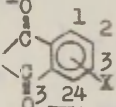
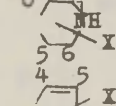
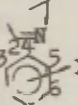
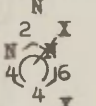

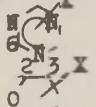
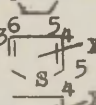
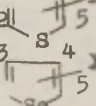
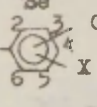
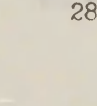

## Коды мостиковых фрагментов





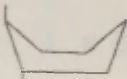

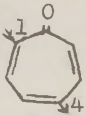

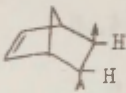
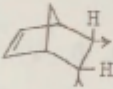


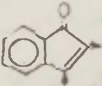
| Код                                      | Мостик  | Примечания  |                                      |   |
|--|---|---|--------------------------------------|---|
| I  | -CH <sub>2</sub> -  |   |                                      |   |
| 2  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -  |   |                                      |   |
| Ц Б Ф П                                  |   |   |                                      |   |
| В качестве не<br>последнего мос-<br>тика |   | В качестве пос-<br>леднего мостика  |                                      |   |
|  |   | формула   | разрешенные по-<br>ложения замещения |   |
| I  | 2   | 3   | 4                                    | 5   |
| 3  |    |    | 2, 3, 4, 5, 6                        | см. так-<br>же 57-60  |
| 4  |    |    | 2, 3, 4                              |   |
| 5  |   |   | I, 3, 4                              |   |
| 6  |  |  | 2, 3, 4<br>5, 6                      | другие мос-<br>тики-фраг-<br>менты цик-<br>лов см.<br>19--33. |
| 7  |  |  | 2, 3, 4, 5                           |   |



Продолжение таблицы 3

| 1  | 2   | 3   | 4                | 5            |
|----|---|---|------------------|--------------|
| 8  |    |    | 2, 3, 4          |              |
| 9  |    |    | 2, 3, 4,<br>5, 6 | см. также 45 |
| 10 | -   |    | 2, 3, 4,<br>5, 8 |              |
| 11 | -   |    | 4, 5             |              |
| 12 | -   |    | 4, 5             |              |
| 13 |    |    | 5, 6             |              |
| 14 | -   |    | 2, 6             |              |
| 15 | -   |    | 5, 6             |              |
| 16 | -   |   | 4, 5             |              |
| 17 | -   |  | 4, 5             |              |
| 18 | -   |  | 4, 5             |              |
| 19 | -   |  | 2, 3, 4          |              |
| 20 |  |  | 2, 3, 4, 5       |              |

| 1  | 2   | 3   | 4                | 5 |
|----|---|---|------------------|---|
| 21 | —   |    | 2, 3, 4,<br>5, 6 |   |
| 22 | —   |    | I, 3, 5          |   |
| 23 |  |    | I, 2, 3, 4       |   |
| 24 | —   |    | I, 2, 3, 4       |   |
| 25 | —   |    | I, 2, 3, 5, 6    |   |
| 26 | —   |    | 2, 4, 5          |   |
| 27 | —   |    | 3, 4, 5, 6       |   |
| 28 |  |   | 2, 4, 6          |   |
| 29 | —   |  | 4, 6             |   |
| 30 | —   |  | 2, 3, 5, 6       |   |
| 31 | —   |  | 3, 4, 5          |   |
| 32 | —   |  | 2, 4, 5          |   |
| 33 | —   |  | 3, 4, 5          |   |
| 37 | —   |  | 2, 3, 4, 5, 6    |   |

| (1) | Мостик | (6)   | (5)         |
|-----|--------|---|-------------|
| 41  | cis    |    |             |
| 42  | trans  |    |             |
| 43  |        |    |             |
| 44  |        |    |             |
| 45  |        |    | см. также 9 |
| 46  |        |    | - "-        |
| 47  |        |    |             |
| 48  |        |    |             |
| 49  |        |   |             |
| 50  |        |  |             |
| 51  |        |  |             |
| 52  |        |  |             |
| 53  |        |  |             |

| (I) | 6) | (5)   |
|-----|----|---|
| 54  |    |   |
| 55  |    |   |
| 56  |    |   |
| 57  |    | в качестве последнего мостика<br>не дозволены (используется мостик 3) |
| 58  |    |   |
| 59  |    |   |
| 60  |    |   |
| 66  |    |   |
| 67  |    |   |
| 68  |    |   |
| 74  |    |   |
| 8I  |    | В качестве последнего мостика<br>не дозволён (используется мостик 6)  |
| 82  |    |   |

| (I) | (6) | (5) |
|-----|-----|-----|
|-----|-----|-----|

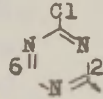
83



84

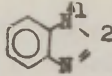


85



В качестве последнего мостика не дозволен (используется мостик 29)

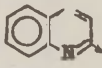
86



87



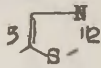
88



89



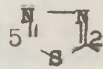
90



91



92

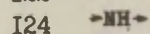
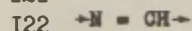
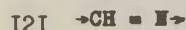
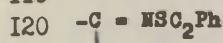
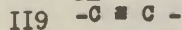
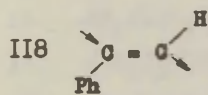
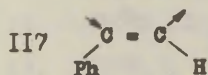
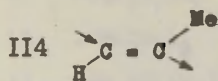
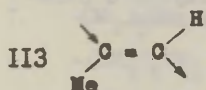
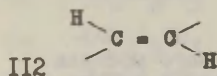
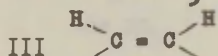


| (I) | (6) | (5) |
|-----|-----|-----|
|-----|-----|-----|

Д М

- I01  $-\text{CHMe}-$   
 I02  $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$   
 I03  $-\text{CMe}_2-$   
 I04  $-\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)-$

В качестве последнего мостика или предпоследнего мостика перед метиленом не дозволен (используется метилен и этилен, соответственно)



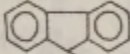




В качестве последнего мостика используется только в случае отсутствия соответствующего сложного заместителя в табл. 4.

| (1) | (6)  | (5)   |
|-----|--|---|
| I25 | $\overset{+}{\text{N}} \text{аром.}$                         |   |
| I26 | $\text{-N=N-}$   |   |
| I27 | $\overset{+}{\text{N}} = \text{NPh}$                         |   |
| I28 | $\rightarrow \overset{+}{\text{NPh}} = \text{N} \rightarrow$ |   |
| I35 | $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{-C-}$                   | <p>В качестве последнего мостика<br/>используется только в случае от-<br/>сутствия соответствующего слож-<br/>ного заместителя в табл. 4.</p> |
| I36 | $\text{-O-}$   |   |
| I37 | $\text{-S-}$   |   |
| I38 | $\text{-S(O)-}$  |   |
| I39 | $\text{-SO}_2 \text{-}$                                      |   |
| I40 | $\text{-Se-}$  |   |
| I41 | $\text{-SeO}_2 \text{-}$                                     |   |
| I44 | $\overset{+}{\text{As}}(\text{Et})_2 \text{-}$               |   |

Таблица 4




## Коды вторичных заместителей

| Код    | X   | Код    | X   | Код | X   |
|--------|---|--------|---|-----|---|
| 1.     | -H  | 42.    |  | 67. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{OH} \end{array}$             |
| 2.     | $-\text{CH}_3$  | 43.    |  | 68. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{O}^- \end{array}$            |
| 3.     | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$   | 44-49. | -   | 69. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{OCH}_3 \end{array}$          |
| 4.     | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  | 50.    |  | 70. | $-\text{OCF}_3$   |
| 5.     | $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$   | 51.    | $-\text{CH}=\text{OH}_2$  | 71. | $-\text{OC}_6\text{H}_5$  |
| 6.     | $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$   | 52.    | см. также 165<br>$-\text{C}\equiv\text{CH}$                                       | 72. | $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   |
| 7.     | $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$   | 53.    | -F  | 73. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OP}(\text{OH})_2 \end{array}$         |
| 8.     | $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$   | 54.    | -Cl   | 74. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OP}(\text{OH})\text{O}^- \end{array}$ |
| 9.     | $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   | 55.    | -Br   | 75. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OP}(\text{O}^-)_2 \end{array}$        |
| 10.    | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   | 56.    | -I  | 76. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$                      |
| 11.    | $-\text{OH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  | 57.    | -OH   | 77. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CCH}_3 \end{array}$                   |
| 12.    | $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$                                       | 58.    | $-\text{O}^-$   | 78. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}^\oplus \end{array}$               |
| 13.    | $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  | 59.    | $-\text{OCH}_3$   | 79. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{array}$                     |
| 14.    | $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$   | 60.    | $-\text{OR}^\oplus$   | 80. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}^- \end{array}$                    |
| 15.    | $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$   | 61.    | $-\text{OCCCH}_3$   | 81. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_3 \end{array}$                  |
| 16.    | $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  | 62.    | $-\text{OCR}^\oplus$  | 82. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COR}^\oplus \end{array}$              |
| 17.    | $-\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$                                   | 63.    | $-\text{OOC}_6\text{H}_5$   | 83. | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COC}_6\text{H}_5 \end{array}$         |
| 18.    | $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$   | 64.    | $-\text{ONO}_2$   |     |   |
| 19.-39 | -   | 65.    | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OS}-\text{H} \end{array}$       |     |   |
| 40.    |  | 66.    | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OS}- \end{array}$               |     |   |
| 41.    |  |        |   |     |   |



Продолжение таблицы 4

| Код  | X  | Код  | X   | Код      | X   |
|------|--|------|---|----------|---|
| 84.  | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$                        | 104. | $-\text{NO}$  | 123.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{OH} \end{array}$             |
| 85.  | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$            | 105. | $-\text{NO}_2$  | 124.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{O}^- \end{array}$            |
| 86.  | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$     | 106. | $-\text{N}_3$   |          |   |
| 87.  | $-\text{NH}_2$   | 107. | $-\text{CN}$  | 125.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{OCH}_3 \end{array}$          |
| 89.  | $-\text{NHCH}_3$   | 108. | $-\text{SH}$  |          |   |
| 90.  | $\begin{array}{c} + \\ -\text{NH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$                                 | 109. | $-\text{S}^-$   | 126.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  |
| 91.  | $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  | 110. | $-\text{SR}$  |          |   |
| 92.  | $\begin{array}{c} + \\ -\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$                                 | 111. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$             | 127.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{NH}_2 \end{array}$           |
| 93.  | $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$   |      |   | 128.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{CF}_3 \end{array}$           |
| 94.  | $\begin{array}{c} + \\ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$                          | 112. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$    | 129.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}$ |
| 95.  | $\begin{array}{c} + \\ -\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$                        | 113. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{CF}_3 \end{array}$             |          |   |
| 96.  | $-\text{NHCH}$   | 114. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{OCH}_3 \end{array}$            | 130-131. | $-$   |
| 97.  | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$              | 115. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$    | 132.     | $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$  |
| 98.  | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{OCH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ | 116. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$ | 133.     | $-\text{S}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   |
| 99.  | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$              | 117. | $-\text{SCN}$   | 134.     | $-\text{SeC}_6\text{H}_5$   |
| 100. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$           | 118. | $-\text{SCF}_3$   | 135.     | $\begin{array}{c} + \\ -\text{PR}_3 \end{array}$                                |
| 101. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$           | 119. | $-\text{SC}_6\text{H}_5$  | 136.     | $\begin{array}{c} + \\ -\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array}$           |
| 102. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{NH}-\text{SC}_6\text{H}_5 \end{array}$             | 120. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{H} \end{array}$                | 137.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$          |
| 103. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{NH}-\text{O}^- \end{array}$                        | 121. | $-\text{S}^-$   | 138.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{P}(\text{OH})\text{O}^- \end{array}$  |
|      |  | 122. | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{S}-\text{Me} \end{array}$               | 139.     | $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{P}(\text{O}^-)_2 \end{array}$         |

| Код  | X   | Код     | X                                    | Код  | X                                   |
|------|---|---------|--------------------------------------|------|-------------------------------------|
| 140. | $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{CH}_3)_2$               | 149-159 | -                                    | 175. | $-\text{CF}_3$                      |
| 141. | $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$      | 160.    | $-\text{GrCO}_3$                     | 176. | $-\text{CCl}_3$                     |
| 142. | $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{OCH}_3)_2$              | 161-164 | -                                    | 177. | $-\text{CBr}_3$                     |
| 143. | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   | 165.    | $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | 178. | $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$          |
| 144. | $-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  | 166-170 | -                                    | 179. | $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ |
| 145. | $-\text{C}_6\text{H}_5$   | 171.    | $-\text{CHF}_2$                      |      |                                     |
| 146. |  | 172.    | $-\text{CHCl}_2$                     |      |                                     |
| 147. |  | 173.    | $-\text{CHBr}_2$                     |      |                                     |
| 148. |  | 174.    | $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ |      |                                     |

\* -- алкильный радикал.

### Литература

1. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977.
2. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Т. 5/П/. М., ВИНТИ, 1979.
3. Ю.К. Кихо. Реакц. способн. орг. соедин., 7, 94 (1970).
4. Ю.К. Кихо. Реакц. способн. орг. соедин., 7, 547 (1970).
5. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Т. I -- 5/I/. М., ВИНТИ, 1975-1978.

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

## III. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 9-ГИДРАЗИНО-АКРИДИНА БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ В ХЛОРОФОРМЕ

А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова, Г.П. Казаков,  
В.В. Пинчук, Е.Я. Левитин

Харьковский государственный фармацевтический институт  
г. Харьков, Украинская ССР

Поступило 19 октября 1984 г.

Исследована кинетика реакции ацилирования производных 9-гидразиноакридина бензоилхлоридом в хлороформе в интервале температур 25–55°C. Рассчитаны параметры активации реакции. Проведена корреляция логарифмов констант скоростей, энергий и энтальпий активации с постоянными заместителей. Установлено, что данная реакционная серия является изокинетической с энтальпийным типом контроля.

В развитие наших исследований по установлению связи между строением, реакционной способностью и биологической активностью производных гидразина была исследована кинетика реакции ацилирования производных 9-гидразиноакридина (табл. I) бензоилхлоридом в хлороформе в интервале температур 25–55°C, протекающей по уравнению:

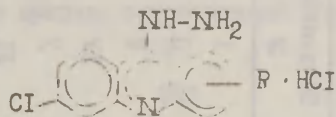
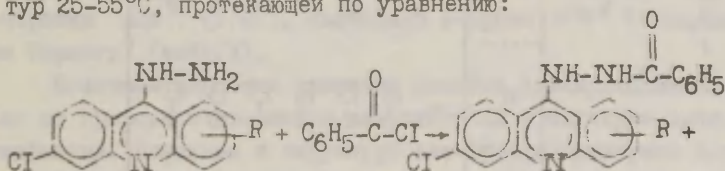
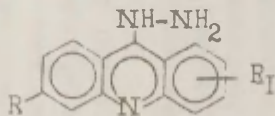


ТАБЛИЦА I

## 9-ГИДРАЗИНОАКРИДИНЫ



| Соединение<br>№ | R    | R <sub>I</sub>     | T пл<br>°C | Найдено<br>% N | Брутто-формула  | Вычислено<br>% N |
|-----------------|------|--------------------|------------|----------------|---|------------------|
| I               | H    | H                  | 171 - 172  | 19,81          | C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>                | 20,08            |
| II              | 6-Cl | H                  | 172 - 173  | 17,46          | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub>              | 17,24            |
| III             | 6-Cl | 2-CH <sub>3</sub>  | 209 - 210  | 16,11          | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub>              | 16,30            |
| IV              | 6-Cl | 4-CH <sub>3</sub>  | 170 - 171  | 16,57          | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub>              | 16,30            |
| V               | 6-Cl | 2-OCH <sub>3</sub> | 155 - 156  | 15,62          | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O            | 15,35            |
| VI              | 6-Cl | 4-OCH <sub>3</sub> | 181 - 182  | 15,29          | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O            | 15,35            |
| УП              | 6-Cl | 4-Cl               | 142 - 143  | 14,73          | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> | 15,10            |

Изменение концентрации бензоилхлорида во времени определялось аргентометрическим потенциометрическим титрованием<sup>2</sup>. В качестве ацилирующего агента был выбран бензоилхлорид, что вызвано его высокой реакционной способностью, а также отсутствием автокаталитического эффекта в реакциях с арил- и ароматгидразинами<sup>3</sup>.

Реакция ацилирования 9-гидразиноакриданов бензоилхлоридом необратима и подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, что следует из постоянства констант скоростей реакции (табл.2), рассчитанных по уравнению:

$$k = \frac{1}{2t} \cdot \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

где  $k$  — константа скорости реакции ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ );

$a$  — исходная концентрация бензоилхлорида ( $\text{M}$ );

$x$  — концентрация бензоилхлорида ( $\text{M}$ ) в момент времени  $t$  (сек);

$b$  — поправка, учитывающая изменение концентраций реагентов при термическом расширении хлороформа от 293 К до температуры опыта.

Исследуемая реакция подчиняется уравнению Аррениуса, так для 2-метил-6-хлор-9-гидразиноакридина наблюдается следующая зависимость:

$$\lg k = (3,47 \pm 0,07) - (33,1 \pm 0,9) 10^2 \frac{1}{T}$$

$$(r = 0,991$$

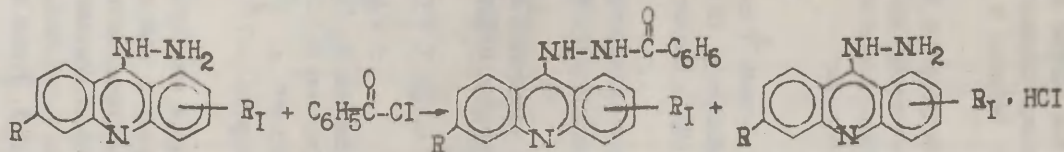
$$s = 0,021)$$

Это позволило рассчитать энергию активации  $E_A$  (ккал/моль) и предэкспоненциальный фактор  $A$  по уравнению Аррениуса, термодинамические параметры активации (энтальпию  $\Delta H^\ddagger$  (ккал/моль), энтропию  $\Delta S^\ddagger$  (э.е.), свободную энергию  $\Delta G^\ddagger$  (ккал/моль) по Эйрингу<sup>4</sup> (табл.3).

Величины констант скорости реакции ацилирования зависят от природы и положения заместителей в молекуле арилгидразина. Введение в структуру электроноакцепторных заместителей приводит к снижению реакционной способности гидразинной группы и заметному уменьшению чувствительности реакции к влиянию природы заместителей. Ранее это явление

ТАБЛИЦА 2

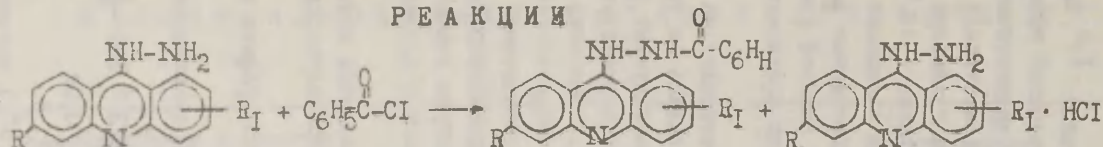
## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ



| Соединение<br>№ | К л моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> |                 |                 |                |
|-----------------|--|-----------------|-----------------|----------------|
|                 | 298 К                                    | 308 К           | 318 К           | 328 К          |
| I               | 0,287 ± 0,009                            | 0,359 ± 0,012   | 0,457 ± 0,021   | 0,552 ± 0,017  |
| II              | 0,0389 ± 0,0016                          | 0,564 ± 0,0024  | 0,0818 ± 0,0020 | 0,112 ± 0,006  |
| III             | 0,0457 ± 0,0032                          | 0,655 ± 0,0017  | 0,0944 ± 0,0040 | 0,125 ± 0,013  |
| IV              | 0,0447 ± 0,0028                          | 0,0617 ± 0,0036 | 0,0902 ± 0,0065 | 0,120 ± 0,009  |
| V               | 0,0537 ± 0,0038                          | 0,0706 ± 0,0024 | 0,108 ± 0,007   | 0,140 ± 0,017  |
| VI              | 0,118 ± 0,007                            | 0,148 ± 0,009   | 0,188 ± 0,011   | 0,260 ± 0,008  |
| VII             | 0,0240 ± 0,0024                          | 0,0361 ± 0,0024 | 0,0529 ± 0,0034 | 0,0757 ± 0,027 |



ТАБЛИЦА 3  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ  
РЕАКЦИИ



| Соединение<br>№ | $\Delta H^\ddagger$<br>ккал/моль | $-\Delta S^\ddagger$<br>э.е. | $\Delta G^\ddagger$<br>ккал/моль<br>(298K) | $E_A$<br>ккал/моль | $\ln A$         |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------|--|--------------------|-----------------|
| I               | $3,90 \pm 0,08$                  | $48,0 \pm 2,7$               | 17,8                                       | $4,27 \pm 0,16$    | $5,96 \pm 0,19$ |
| II              | $6,76 \pm 0,11$                  | $42,4 \pm 3,6$               | 19,4                                       | $6,86 \pm 0,31$    | $8,34 \pm 0,51$ |
| III             | $6,36 \pm 0,09$                  | $43,4 \pm 1,9$               | 19,3                                       | $6,57 \pm 0,18$    | $8,00 \pm 0,17$ |
| IV              | $6,26 \pm 0,12$                  | $43,8 \pm 2,1$               | 19,3                                       | $6,48 \pm 0,07$    | $7,82 \pm 0,11$ |
| V               | $6,17 \pm 0,17$                  | $43,8 \pm 2,2$               | 19,2                                       | $6,38 \pm 0,15$    | $7,85 \pm 0,24$ |
| VI              | $4,75 \pm 0,14$                  | $47,0 \pm 0,5$               | 18,8                                       | $5,06 \pm 0,12$    | $6,38 \pm 0,20$ |
| VII             | $7,28 \pm 0,24$                  | $42,0 \pm 2,5$               | 19,8                                       | $7,42 \pm 0,17$    | $8,79 \pm 0,09$ |

отмечалось для гидразидов карбоновых кислот <sup>1,3</sup>. Электроно-донорные заместители оказывают противоположный эффект. Введение заместителей вызывает изменения в энергетических параметрах реакции: электроноакцепторные заместители увеличивают энергию ( $E_A$ ), энтальпию ( $\Delta H^\ddagger$ ) и свободную энергию ( $\Delta G^\ddagger$ ) активации, снижают значения энтропии ( $-\Delta S^\ddagger$ ) активации. Электронодонорные заместители оказывают обратное действие. Следует отметить высокие отрицательные значения энтропии активации, свидетельствующие о высокой упорядоченности структуры переходного состояния, по сравнению с арилгидразидами.<sup>1</sup>

Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность арилгидразидов осуществлялась по уравнению Гаммета. Логарифмы констант скоростей исследуемой реакции, энергии ( $E_A$ ) и энтальпии ( $\Delta H^\ddagger$ ) активации коррелируются с  $\sigma$  - константами заместителей хинолина.<sup>5</sup> Значения реакционных констант в уравнениях I-4 (табл.4) свидетельствуют о невысокой чувствительности исследуемой реакционной серии к структурным изменениям в молекуле 9-гидразиноакридинов. Интересно отметить, что с ростом температуры значения  $\rho$  уменьшаются, т.е. чувствительность реакции к влиянию заместителей уменьшается.

В изученной реакционной серии выполняется изокинетическое соотношение, существование которого подтверждается следующими данными:

1. Экстраполированные Аррениусовские графики пересекаются в  $T=480 \pm 5^\circ K$ .

2. Согласно уравнению температурной зависимости реакционных констант  $\rho$  <sup>6,7</sup>:

$$\rho = (2,01 \pm 0,08) + (-973 \pm 26) \cdot \frac{1}{T}$$

$$r = 0,992$$

$$s = 0,04$$

Значения  $\rho$  обращаются в ноль при  $484^\circ K$

3. Энтальпия ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропия ( $\Delta S^\ddagger$ ) изученной реакционной серии линейно взаимосвязаны <sup>6,7</sup> с угловым коэффициентом  $480^\circ K$ :

ТАБЛИЦА 4

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ  
9 - ГИДРАЗИНОАКРИДИНА БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ

|     | Корреляционное уравнение                                       | r     | s     | №<br>уравнения |
|-----|--|-------|-------|----------------|
| 301 | $\lg k^{298} = (-1,411 \pm 0,008) + (-1,278 \pm 0,017) \sigma$ | 0,994 | 0,071 | 1              |
|     | $\lg k^{308} = (-1,258 \pm 0,013) + (-1,123 \pm 0,077) \sigma$ | 0,963 | 0,028 | 2              |
|     | $\lg k^{318} = (-1,094 \pm 0,020) + (-1,009 \pm 0,024) \sigma$ | 0,990 | 0,016 | 3              |
|     | $\lg k^{328} = (-0,960 \pm 0,013) + (-0,987 \pm 0,019) \sigma$ | 0,995 | 0,010 | 4              |
|     | $E_A = (6,78 \pm 0,09) + (4,40 \pm 0,03) \sigma$               | 0,990 | 0,015 | 5              |
|     | $\Delta H^\ddagger = (6,61 \pm 0,06) + (4,75 \pm 0,04) \sigma$ | 0,991 | 0,013 | 6              |

$$\Delta H^\ddagger = (27,0 \pm 0,4) \cdot 10^3 + (480 \pm 9) \cdot \Delta S^\ddagger$$

$$r = 0,986 \quad S = 0,012$$

4. Величины  $\Delta H^\ddagger$  являются линейными функциями логарифмов констант скорости<sup>8</sup>:

$$\Delta H^\ddagger = (5,89 \pm 0,9) - (0,285 \pm 0,011) \lg k^{298}$$

$$r = 0,980 \quad S = 0,060$$

5. Логарифмы констант скоростей реакции при различных температурах хорошо коррелируются между собой:<sup>9</sup>

$$\lg k^{298} = (-14,6 \pm 0,4) + (-15,0 \pm 0,7) \lg k^{328}$$

$$r = 0,990 \quad S = 0,02$$

Указанные критерии свидетельствуют о наличии в изученной реакционной серии изокINETического соотношения с  $T_{\text{изокин.}} = 480^\circ\text{K}$ , которая находится выше опытного интервала температур, т.е. для реакции ацилирования арилгидразинов характерен энтальпийный контроль изменения констант скорости при варьировании заместителя.

Экспериментальная часть.

Реактивы. Очистка, осушка хлороформа и бензоилхлорида описаны ранее.<sup>1</sup>

9-гидразинакридины получены по известным методикам<sup>10,11</sup> и многократно перекристаллизовывались. Контроль степени их очистки осуществлялся хроматографически, элементарным анализом, определением температур плавления (табл. № 1).

Кинетические измерения проводились по методике.<sup>2</sup> Концентрация бензоилхлорида определялась потенциометрическим титрованием 0,02 М раствором нитрата серебра с серебряным и хлор-серебряным ЭВЛ-ІМІ электродами. Кинетика реакции ацилирования изучалась при 298, 308, 318, 328 К. Каждый опыт проводился в трехкратной повторности и включал 6-8 измерений. Оценка точности полученных параметров осуществлялась методом математической статистики (надежность 0,95).<sup>12</sup> Термодинамические параметры активации рассчитывались по известным методикам<sup>4</sup> методом наименьших квадратов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Е.Н.Свечникова, А.Н.Гайдукевич, Е.Я.Левитин, А.А.Кравченко, С.Г.Леонова, Е.В.Дынник. Реакц. способн.орг.соед., 2I, 84(1984).
2. А.П.Греков, В.Я.Веселов. Журн. орган. химии, 8, 297 (1972).
3. А.П.Греков, В.Я.Веселов. Физическая химия гидразина. "Наукова думка", Киев, 1979.
4. С.Глесстон, К.Лейдер, Х.Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакции. ИЛ., М., 1948.
5. Справочник химика, т. 3, "Химия", М., 1964.
6. J.E.Löffler, E.Grunwald. Rates and Equilibria of organic Reactions. Wiley, N.J.-L, 1963.
7. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л., 1977.
8. К.Д.Ричи, У.Р.Сэджер в кн. "Современные проблемы физической органической химии", Мир, М., 1967.
9. O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1094(1964).
- IO. A.B. Albert, The Akridines, E. Arnold, London, 1966.
- II. А.А.Мартыновский, А.А.Штойко, И.А.Мазур, В.В.Дунаев, В.Р.Стець, О.Н.Луцинская. Фарм. ж., 4, 40 (1984).
12. К.Дюерфель. Статистика в аналитической химии, Мир, М., 1969.

# КИНЕТИКА НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПИПЕРИДИНА И ГЛИЦИНА К 1-ЗАМЕЩЕННЫМ И N,N-ДИЗАМЕЩЕННЫМ АКРИЛАМИДАМ

Г.А.Гавенас, Г.И.Денис, О.К.Адоменене

Вильнюсский государственный университет им. В.Капсукаса,  
химический факультет

Научно-производственное объединение "Фермент", г.Вильнюс

Поступило 25 октября 1984 г.

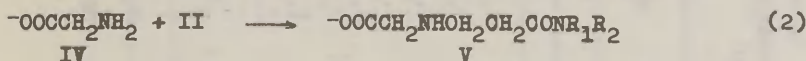
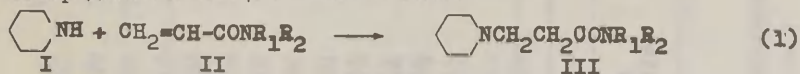
Определены константы скорости нуклеофильного присоединения пиперидина и глицина (в виде глицинатного аниона) к 24 N-замещенным и N,N-дизамещенным акриламидам в водной среде при 25°. Показано, что модифицированное уравнение Тафта с индукционными ( $\sigma^*$ ) и стерическими ( $E_N$ ) константами удовлетворительно описывает отдельные реакционные серии N-замещенных и N,N-дизамещенных акриламидов. Уравнение, включающее индукционные ( $\sigma^*$ ), стерические ( $E_N^o$ ) и гиперконъюгационные ( $\rho_{HC}$ ) члены, удовлетворительно описывает константы скорости N-замещенных и N,N-дизамещенных акриламидов.

Кинетика нуклеофильного присоединения алифатических аминов к активированной этиленовой связи изучена довольно широко. Много работ посвящено реакциям присоединения аминов<sup>1-4</sup> и аминокислот<sup>5-9</sup> к акрилонитрилу. Изучена кинетика реакционных серий присоединения алифатических аминов к акрилонитрилу<sup>4</sup>, акриламиду<sup>10</sup>, п-метоксифенилвинилкетону<sup>4</sup>, п-толуилвинилсульфону<sup>11</sup>. Показано, что реакционная способность алифатических аминов в этих сериях описывается двухпараметровым корреляционным уравнением, включающим индукционные и пространственные составляющие. Значительно слабее изучено влияние активирующих группы на реакционную способность сопряженной с ней этиленовой связи<sup>7,12</sup>. Корреляционная обработка таких данных, по-видимому, еще не проводилась.

Большие возможности для варьирования свойств активирую-



щей группы создает введение заместителей у атома азота в акриламиде. В настоящей работе синтезированы 24 соединения такого типа (табл. I) и изучена кинетика их взаимодействия с пиперидином и глицинатным анионом:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. N-монозамещенные и N,N-дизамещенные акриламиды синтезировали из акрилоилхлорида и соответствующих аминов по методике<sup>13</sup>. Структура полученных соединений подтверждена спектрами ПМР. Втор-бутиламин синтезировали по методу Делепина из втор-бутилбромида<sup>14</sup>. Азетидин синтезировали обработкой 1,3-дибропропана п-толуолсульфамидом, с последующим расщеплением циклического п-толуолсульфамида натрием в изоамиловом спирте<sup>15</sup>. N-метилпиперазин получен циклизацией диэтанолamina с гидрохлоридом метиламина<sup>16</sup>.

Кинетические измерения. Кинетику реакций (1,2) изучали в водном растворе при температуре  $25 \pm 0,1^\circ$  в термостатируемой кювете спектрофотометра СФ-16 при длине волны 255 нм для N-монозамещенных акриламидов и 260 нм для N,N-дизамещенных акриламидов. Кинетику реакций (2) изучали в щелочных растворах при различных pH и рассчитывали константу скорости для аниона  $^- \text{OOCCH}_2\text{NH}_2$  по методике<sup>5</sup>. Все реакции проведены с 15-15000 избытком нуклеофила и константы скорости рассчитаны по уравнению кинетики псевдопервого порядка<sup>4</sup>. Для каждой реакции проводили 6-12 опытов, меняя концентрации исходных веществ. Константу скорости находили как среднее арифметическое значений констант всех опытов. Константы скорости рассчитывали на программируемом микрокалькуляторе TI-58. Статистическую обработку данных проводили на ЭВМ ЕС 1033 по стандартной программе мультилинейного регрессионного анализа.









Таблица I

Константы скорости (л.моль<sup>-1</sup>.с<sup>-1</sup>) реакции N-замещенных и N,N-дизамещенных акриламидов  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_1\text{R}_2$  с пиперидином и глицинатом в воде при 25°

| №<br>п.п. | $-\text{NR}_1\text{R}_2$ в<br>Нуклеофиле        | Пиперидин<br>$k \cdot 10^3$ | Глицинат<br>$k_A \cdot 10^5$ | $\Sigma \tau^*$ | $-\frac{r}{N}^{19}$ | $-\frac{r}{N}^{19}$ | $\frac{r}{\text{HC}}^{23}$ |
|-----------|---|-----------------------------|------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| I         | 2   | 3                           | 4                            | 5               | 6                   | 7                   | 8                          |
| 1.        | $-\text{NH}_2$                                  | $34,00 \pm 3^a)$            | $38,30 \pm 2,2$              | 0,98            | 0,00                | 0,00                | 0,0                        |
| 2.        | $-\text{NHCH}_3$                                | $3,40 \pm 0,01$             | $4,26 \pm 0,27$              | 0,49            | 0,07                | 0,27                | 3,0                        |
| 3.        | $-\text{NHC}_2\text{H}_5$                       | $3,72 \pm 0,19$             | $7,81 \pm 0,015$             | 0,39            | 0,36                | 0,56                | 2,4                        |
| 4.        | $-\text{NHC}_3\text{H}_7$                       | $2,44 \pm 0,12$             | $6,91 \pm 0,45$              | 0,375           | 0,39                | 0,59                | 2,4                        |
| 5.        | $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$                   | $3,10 \pm 0,15$             | $6,05 \pm 0,16$              | 0,30            | 0,93                | 1,13                | 1,8                        |
| 6.        | $-\text{NHC}_4\text{H}_9$                       | $3,15 \pm 0,23$             | $5,89 \pm 0,29$              | 0,36            | 0,40                | 0,60                | 2,4                        |
| 7.        | $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ | $2,51 \pm 0,21$             | $6,76 \pm 0,35$              | 0,28            | $1,10^b)$           | 1,30                | 1,8                        |
| 8.        | $-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$                    | $1,14 \pm 0,05$             | $1,91 \pm 0,08$              | 0,19            | 1,74                | 1,94                | 1,2                        |
| 9.        | $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$            | $2,95 \pm 0,12$             | $5,39 \pm 0,27$              | 0,34            | 0,98                | 1,18                | 1,8                        |
| 10.       | $-\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$           | $7,64 \pm 0,88$             | $17,90 \pm 1,3$              | 0,705           | 0,38                | 0,58                | 2,4                        |
| 11.       | $-\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$           | $6,40 \pm 0,43$             | $14,40 \pm 1,3$              | $0,65^b)$       | $0,20^b)$           | 0,40                | 2,4                        |
| 12.       | $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$            | $15,60 \pm 0,01$            | $43,70 \pm 3,8$              | 1,29            | $0,99^r)$           | 1,19                | 2,4                        |
| 13.       | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$                      | $13,60 \pm 0,5$             | $13,20 \pm 0,4$              | 0,00            | 0,47                | 0,85                | 6,0                        |
| 14.       | $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$             | $7,46 \pm 0,70$             | $12,10 \pm 0,55$             | -0,20           | 1,98                | 2,38                | 4,8                        |
| 15.       | $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$             | $6,36 \pm 0,27$             | $12,01 \pm 0,1$              | -0,23           | 2,11                | 2,51                | 3,6                        |

Окончание таблицы I

| I  | 2 | 3                 | 4                 | 5                  | 6                 | 7      | 8     |
|--|---|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------|-------|
| 16. $-\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$  |   | $1,86 \pm 0,07$   | $4,41 \pm 0,22$   | $-0,38$            | $3,90^{\text{д)}$ | $4,30$ | $4,8$ |
| 17. $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  |   | $4,77 \pm 0,40$   | $12,60 \pm 0,53$  | $-0,26$            | $2,04^{\text{в)}$ | $2,44$ | $4,8$ |
| 18. $-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$   |   | $6,84 \pm 0,20$   | $11,06 \pm 0,56$  | $-0,25$            | $2,47^{\text{г)}$ | $2,87$ | $4,8$ |
| 19. $-\text{N}$                 |   | $19,20 \pm 0,9$   | $76,20 \pm 0,7$   | $-0,24$            | $0,06$            | $0,46$ | $4,8$ |
| 20. $-\text{N}$                 |   | $12,66 \pm 0,85$  | $26,11 \pm 1,38$  | $-0,26$            | $0,51$            | $0,91$ | $4,8$ |
| 21. $-\text{N}$                 |   | $7,35 \pm 0,37$   | $14,40 \pm 0,37$  | $-0,18$            | $0,79$            | $1,19$ | $4,8$ |
| 22. $-\text{N}$                 |   | $9,68 \pm 0,60$   | $20,25 \pm 1,87$  | $-0,20^{\text{б)}$ | $1,10$            | $1,50$ | $4,8$ |
| 23. $-\text{N}$                 |   | $44,80 \pm 3,00$  | $41,10 \pm 2,4$   | $0,67$             | $0,79^{\text{з)}$ | $1,19$ | $4,8$ |
| 24. $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$   |   | $131,00 \pm 10,0$ | $512,00 \pm 37,0$ | $1,60$             | $2,11^{\text{ж)}$ | $2,51$ | $4,8$ |
| 25. $-\text{N}$  $-\text{CH}_3$ |   | $24,40 \pm 0,6$   | $85,20 \pm 8,4$   |                    |                   |        |       |

а) - среднее квадратическое отклонение 6-12 опытов,

б) - взято из <sup>4</sup>,

в) - взято из <sup>20</sup>,

г) - взято из <sup>21</sup>,

д) - взято из <sup>22</sup>,

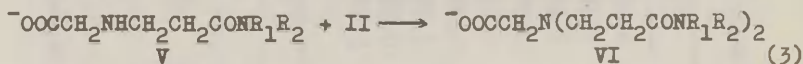
з) - принимается, что  $E_{\text{N}}$  морфолина равна  $E_{\text{N}}$  пиперидина.

ж) - принимается, что  $E_{\text{N}}$   $\text{N,N}$ -дицианэтилакриламида равна  $E_{\text{N}}$   $\text{N,N}$ -дипропилакриламида.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Константы скорости реакций (1,2) приведены в табл. I. На примере присоединения пиперидина и глицина к N-метилакриламиду и N,N-диметилакриламиду (табл. I, № 2, 13) нами показано, что реакции (1,2) практически необратимы и имеют первый порядок по каждому из реагентов.

В случае присоединения глицината, вслед за реакцией (2) может проходить вторая стадия:



Так как в кинетических опытах мы применяли большой избыток нуклеофильного реагента, при расчете констант скорости реакций (2) не учитывали реакций (3), как и в работах<sup>4,10</sup>. На основе литературных данных можно ожидать, что константы скорости реакций (3) несколько выше, чем соответствующих реакций (2)<sup>4</sup>, но имеются указания и об обратном соотношении скоростей<sup>5</sup>.

При рассматривании констант скорости реакций (1) и (2) выявляется несколько неожиданная закономерность: введение одного алкильного заместителя в аминогруппу акриламида замедляет скорость присоединения примерно на порядок, а введение двух заместителей замедляет реакцию только в 2-5 раз. В литературе отмечено неоднозначное соотношение скоростей реакций присоединения к замещенным и незамещенным акриламидам. Так для присоединения спиртов (катализируемое алкогелятами) был обнаружен порядок  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHR} < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2 < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONR}_2$ <sup>17</sup>, для этиленимина  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3) < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHCH}(\text{CH}_3)_2 < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ <sup>18</sup>.

С целью количественной оценки одновременного влияния индуктивного и стерического эффектов заместителей в замещенных акриламидах, мы провели корреляционную обработку констант скорости, приведенных в табл. I, по модифицированному уравнению Тафта (4), включающему изостерные константы  $\rho_N$  или  $\rho_N^0$ , аналогично работам<sup>4,10</sup>:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \Sigma \sigma^+ + \delta \rho_N \quad (4)$$

Таблица 2

Параметры корреляции реакционной способности N-замещенных и N,N-дизамещенных акриламидов по уравнению (4)

| №<br>серии | Нуклеофил | n  | Коррелируемые константы<br>скорости | $-\lg k_0$ | $\rho$ | $\delta$ | R     | s     |
|------------|-----------|----|-------------------------------------|------------|--------|----------|-------|-------|
| 1          | Пиперидин | 24 | I-24 <sup>X</sup>                   | 2,202      | 0,414  | 0,021    | 0,496 | 0,149 |
| 2          | "         | 12 | I-I2                                | 2,604      | 0,859  | 0,206    | 0,866 | 0,033 |
| 3          | "         | 11 | I-I2 (за исключением 7)             | 2,639      | 0,924  | 0,264    | 0,922 | 0,022 |
| 4          | "         | 10 | 2-I2 (за исключением 7)             | 2,538      | 0,814  | 0,337    | 0,951 | 0,015 |
| 5          | "         | 9  | 2-I2 (за исключением 4 и 7)         | 2,561      | 0,778  | 0,270    | 0,952 | 0,009 |
| 6          | "         | 13 | I и I3-24                           | 1,756      | 0,634  | 0,148    | 0,948 | 0,021 |
| 7          | "         | 12 | I3-24                               | 1,672      | 0,723  | 0,185    | 0,979 | 0,009 |
| 8          | "         | 11 | I3-24 (за исключением 21)           | 1,635      | 0,711  | 0,197    | 0,987 | 0,006 |
| 9          | Глицинат  | 24 | I-24                                | 3,983      | 0,463  | -0,016   | 0,479 | 0,185 |
| 10         | "         | 12 | I-I2                                | 4,503      | 0,996  | 0,074    | 0,854 | 0,039 |
| 11         | "         | 11 | I-I2 (за исключением 7)             | 4,549      | 1,083  | 0,151    | 0,945 | 0,016 |
| 12         | "         | 10 | I-I2 (за исключением 2 и 7)         | 4,419      | 1,018  | 0,245    | 0,989 | 0,003 |
| 13         | "         | 13 | I и I3-24                           | 3,353      | 0,641  | 0,117    | 0,829 | 0,080 |
| 14         | "         | 12 | I и I3-24 (за исключением 19)       | 3,701      | 0,722  | 0,042    | 0,895 | 0,050 |
| 15         | "         | 11 | I3-24 (за исключением 19)           | 3,568      | 0,827  | 0,101    | 0,944 | 0,030 |
| 16         | "         | 10 | I2-24 (за исключением 19 и 23)      | 3,487      | 0,895  | 0,129    | 0,963 | 0,020 |

<sup>X</sup>Номера соответствуют соединениям из табл. I

Таблица 3

Параметры корреляции реакционной способности *N*-замещенных и *N,N*-дизамещенных  
акриламидов по уравнению (5)

| №<br>се-<br>рии | Нуклеофил | n  | Коррелируемые константы<br>скорости | -lg k <sub>0</sub> | a <sub>1</sub> | a <sub>2</sub> | a <sub>3</sub> | R     | s     |
|-----------------|-----------|----|-------------------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|-------|-------|
|                 |           |    |                                     |                    |                |                |                |       |       |
| I               | Пиперидин | 24 | I-24 <sup>x</sup>                   | 2,934              | 0,669          | 0,077          | 0,219          | 0,818 | 0,065 |
| 2               | "         | 23 | 2-24                                | 3,192              | 0,638          | 0,638          | 0,274          | 0,918 | 0,029 |
| 3               | "         | 22 | 3-24                                | 3,142              | 0,644          | 0,075          | 0,274          | 0,939 | 0,023 |
| 4               | "         | 21 | 3-24 (за исключением 7)             | 3,223              | 0,658          | 0,077          | 0,292          | 0,955 | 0,017 |
| 5               | "         | 20 | 3-24 (за исключением 7 и I3)        | 3,275              | 0,658          | 0,103          | 0,323          | 0,972 | 0,011 |
| 6               | "         | 19 | 3-24 (за исключением 7, I3 и I9)    | 3,286              | 0,684          | 0,077          | 0,309          | 0,979 | 0,008 |
| 7               | Глицин    | 24 | I-24                                | 4,761              | 0,735          | 0,043          | 0,230          | 0,786 | 0,092 |
| 8               | "         | 23 | I-24 (за исключением I9)            | 4,821              | 0,817          | -0,023         | 0,203          | 0,841 | 0,066 |
| 9               | "         | 22 | 2-24 (за исключением I9)            | 5,012              | 0,792          | -0,039         | 0,245          | 0,891 | 0,047 |
| 10              | "         | 21 | 3-24 (за исключением I9)            | 4,947              | 0,794          | -0,007         | 0,247          | 0,917 | 0,036 |
| 11              | "         | 20 | 3-24 (за исключением 7 и I9)        | 5,054              | 0,812          | -0,005         | 0,270          | 0,942 | 0,026 |
| 12              | "         | 19 | 3-24 (за исключением 7, I3 и I9)    | 5,118              | 0,799          | 0,044          | 0,319          | 0,974 | 0,013 |

<sup>x</sup>Номера соответствуют соединениям из табл. I

Корреляция между всеми константами отсутствует (табл. 2, серии I, 9).

Если же разделить в отдельные реакционные серии N-моно-замещенные акриламиды и N,N-дизамещенные акриламиды, после исключения 1-2 наиболее отклоняющихся точек, корреляции становятся удовлетворительными (табл. 2, серии 4, 7, 12, 16). Дальнейшее исключение относительно более отклоняющихся точек не приводит к существенному улучшению корреляции. Незамещенный акриламид отклоняется существенно во всех сериях. Корреляционные уравнения, полученные с использованием изотермных констант  $k_N^0$ , свободных от гиперконъюгационной составляющей, близки к аналогичным, приведенным в табл. 2.

С целью охватить незамещенные, N-замещенные и N,N-дизамещенные акриламиды одним корреляционным уравнением мы использовали уравнение (5), включающее гиперконъюгационный член<sup>23,24</sup>.

$$\lg k = \lg k_0 + a_1 \sum \sigma^+ + a_2 \pi_N^0 + a_3 n_{HC} \quad (5)$$

где  $n_{HC} = n_H + 0,4n_C$ ,  $n_H$  и  $n_C$  — числа C-H и C-C связей, участвующих в гиперконъюгации.

Корреляция для всех констант скорости акриламида, N-замещенных и N,N-дизамещенных акриламидов неудовлетворительна (табл. 3, серии I и 7). Хорошая корреляция достигается путем исключения 4-5 наиболее отклоняющихся членов (акриламида, N-метилакриламида, N-втор-бутилакриламида, N,N-диметилакриламида, акрилоилазетидина, табл. 3, серии 5 и 12).

Таким образом, использованием уравнения (5) удается охватить одним корреляционным уравнением N-замещенные и N,N-дизамещенные акриламиды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Ocata, M. Okano et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 5426 (1956).
2. M. Wronski, J. Bogdanski, Zeszyty Nauk Univ. Lodz., 14, 153 (1963).
3. Г. И. Денис, Л. Архипова и др. Реакц. способн. орг. соед., 9, 345 (1972).
4. Г. И. Денис, Л.-Ю. Кунскайте, А. К. Райткявичюс, А. В. Климавичюс. Реакц. способн. орг. соед., 12, 275 (1975).



5. M. Friedman, J.S. Wall, J.Am.Chem.Soc., 86, 3735 (1969).
6. M. Friedman, J.F. Cavins, J.S. Wall, J.Am.Chem.Soc., 87 3672 (1965).
7. M. Friedman, J.S. Wall, J.Org.Chem., 31, 2888 (1966).
8. M. Friedman, J.Am.Chem.Soc., 89, 4709 (1967).
9. M. Friedman, J.A. Romersberger, J.Org.Chem., 33, 154 (1968).
10. М.В. Данилявичюте, Г.Й. Денис, О.К. Адоменене. Реакц. способн. орг. соед., 16, 439 (1979).
11. S.T. McDowell, C.J.M. Stirling, J.Chem.Soc.(B), 343, (1967).
12. H. Shenhav, Z. Rappoport, S. Patai, J.Chem.Soc.(B), 469, (1970).
13. М.М. Котон, Т.А. Соколова и др. ЖОХ, 21, 2239 (1977).
14. И. Губен. Методы органической химии. т. II, выпуск I, М.Л. Госхимиздат, 1949, стр. 478.
15. Я. Ямбигов. ЖОХ, 8, 1545 (1938).
16. К. Мауако, Japan J. Pharm. Chem., 30, 46 (1958).  
Пат. США, №3270004 (1966), РЖХим 21 Н 36217 (1968).
17. R.N. Ring, G.G. Tesoro, D.R. Moore, J.Org.Chem., 32, 1091 (1972).
18. D. Rozenthal, G. Brandrup et al., J.Org.Chem., 30, 3689 (1965).
19. Справочник химика. Т. 3, изд. "Химия", М.Л. 1964, стр. 954.
20. Л.М. Литвиненко, А.Ф. Попов, Ж.П. Гельбина, ДАН СССР, 203, 343 (1972).
21. C. Hansch, A. Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. "John Wiley & Sons, Inc.", 1979.
22. Л.М. Литвиненко, А.Ф. Попов, Ж.П. Гельбина, ДАН СССР, 189, 546 (1969).
23. А. Ури, Реакц. способн. орг. соед., 20, 434 (1983).
24. J. Shorter, Correlation Analysis of Organic Reactivity. "Research Studies Press", 1982, p. 73.



УДК 541.127; 547.541

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

ХШ. Результаты кинетических измерений в 80% водном ди-  
метилсульфоксиде

В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк

Тартуский государственный университет, Лаборатория хи-  
мической кинетики и катализа, г. Тарту, 202400 ЭССР

Поступило 25 октября 1984 г.

Измерены константы скорости щелочного гидро-  
лиза замещенных фенилтозилатов  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$   
в 80% (объем) (50,3 М%) водном диметилсульфоксиде  
(ДМСО) при 25, 50 и 75°C для  $\text{X} = \text{H}$ , 3-Cl, 3-NO<sub>2</sub>,  
4-NO<sub>2</sub> и при 75°C для  $\text{X} = 4\text{-CH}_3$  и 4-F.

Определены также значения констант скорости  
4-фторфенилтозилата в воде и фенилбензоата в 50%  
(объем) (34,1 М%) водном ДМСО при 75°C.

Исследование кинетики щелочного гидролиза фенилтози-  
латов в 80% водном ДМСО представляет интерес, поскольку  
имеются основания предположить, что в случае этой реакци-  
онной серии открывается возможность изучения эффекта заме-  
стителей в зависимости от среды в более широком интервале  
температур.

Скорость щелочного гидролиза замещенных фенилбензо-  
атов в воде значительно выше, чем в случае фенилтозилатов.  
Значения  $\lg k$  в воде при 50°C для фенилбензоата и фенил-  
тозилата равны  $\lg k = 0,238^{1/}$  и  $\lg k = -2,940^{2/}$ , соответ-  
ственно. При переходе от воды к 80% водному ДМСО скорость  
щелочного гидролиза фенилбензоатов значительно повышается  
(при 25°C для фенилбензоата значение  $\lg k = 0,498^3$ , по

сравнению с величиной  $\lg k = -0,367^3$  в воде при этой же температуре).

Исследование кинетики этой реакции с варьируемым заместителем при более высоких температурах требует использования экспериментальных методов, приспособленных для быстрых реакций, например, метода остановленной струи.

В настоящей работе изучалась кинетика щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  в 80% (объем) (50,3 М%) водном диметилсульфоксиде при 25, 50 и 75°C для  $\text{X} = \text{H}$ , 3-Cl, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub> и при 75°C для  $\text{X} = 4\text{-CH}_3$  и 4-F.

Кинетика 4-фторфенилтозилата изучалась также в воде и фенилтозилата в 50% (объем) (34,1 М%) водном ДМСО при 75°C.

В качестве щелочи использовалась гидроокись тетрабутил-аммония (n-Bu<sub>4</sub>NOH).

4-фторфенилтозилат синтезировали согласно методике<sup>4/</sup> и многократно перекристаллизовывали из этанола т.пл. 58,7--59,1°C.

Получение остальных фенилтозилатов, очистка щелочи и диметилсульфоксида и описание измерительной методики приведены в предыдущих публикациях<sup>1, 2, 3</sup> этой серии.

Для кинетических измерений использовалась спектрофотометрическая методика. Рабочие длины волны приведены в табл. I.

Кинетические измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях при более чем 15-кратном избытке щелочи. Константы скорости для каждого фенилтозилата измерялись при 4--14 концентрациях щелочи. В основном при каждой концентрации щелочи было поставлено 2--6 параллельных опытов, по данным для которых вычислялись арифметические средние значения псевдомономолекулярной константы скорости  $k_1$ .

Значения констант скорости второго порядка  $k_2$  приравнивались к наклонам соответствующих регрессионных прямых для зависимости величин  $k_1$  от концентрации щелочи. При определении величин  $k_2$  согласно уравнению

$$k_1 = k_2 \cdot C_{\text{OH}^-} + \text{const} \quad (1)$$

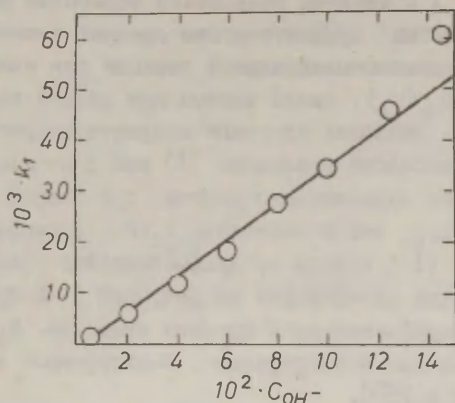


Рис. 1. Зависимость константы  $k_1$  от концентрации щелочи для 3-нитрофенилтозилата в 80% ДМСО при 25°C.

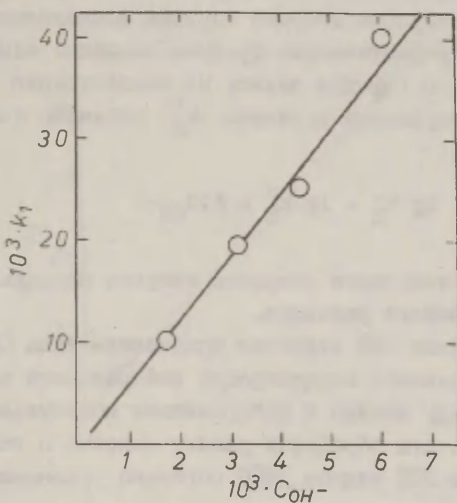


Рис. 2. Зависимость константы  $k_1$  от концентрации щелочи для 3-нитрофенилтозилата в 80% ДМСО при 75°C.

использовали как величины  $k_1$  всех параллельных опытов при каждой концентрации щелочи, так и соответствующие арифметические средние при каждой концентрации щелочи.

В табл. I приведены результаты обработки первичных кинетических данных: арифметические средние значения констант скорости псевдомономолекулярной реакции для каждой концентрации щелочи ( $k_1$ ), число опытов при данной концентрации щелочи ( $n_1$ ); значения констант скорости второго порядка, вычисленные согласно уравнению (I) как с использованием результатов всех параллельных опытов при каждой концентрации щелочи ( $k_2(1)$ ), так и величины  $k_2(2)$ , вычисленные согласно уравнению (I), исходя из арифметических средних.

В качестве иллюстрации на рисунках I--6 представлены зависимости арифметических средних значений  $k_1$  от концентрации щелочи для 4-нитрофенил-, 3-хлорфенил- и фенилтозилата, при 25 и 75°C.

Видно, что при более высоких концентрациях щелочи точки отклоняются от прямолинейной зависимости.

С целью получения "истинных" констант скорости, экстраполированных к бесконечному разбавлению раствора щелочи, константы скорости второго порядка вычислялись следующим способом. Арифметические средние значения измеренных констант первого порядка делили на концентрацию щелочи и обрабатывали полученные величины  $k_2'$  согласно следующему уравнению<sup>5, 6/</sup>:

$$\lg k_2' = \lg k_2^0 + \text{B.C.}_{\text{OH}^-} \quad (2)$$

где  $k_2^0$  - константа скорости второго порядка для бесконечного разбавленного раствора.

Уравнение (2) является уравнением типа Сеченова<sup>5, 6/</sup> для учета влияния концентрации нейтрального электролита для реакции между ионами и нейтральными молекулами.

Результаты обработки данных щелочного гидролиза фенилтозилатов в 80% водном ДМСО согласно уравнению (2) приведены в табл. 2.

Как видно из представленных в ней данных, коэффициент

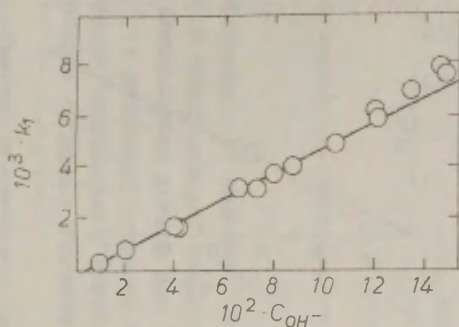


Рис. 3. Зависимость константы  $k_1$  от концентрации щелочи для 3-хлорофенилтозилата в 80% ДМСО при 25°C.

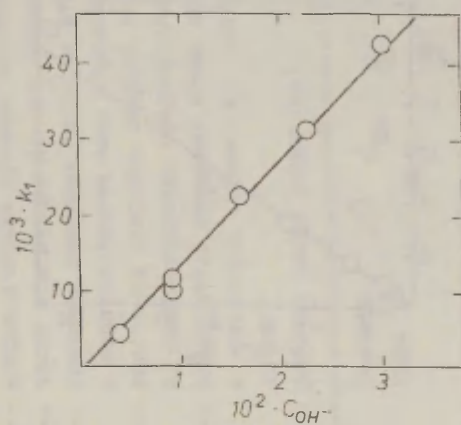


Рис. 4. Зависимость константы  $k_1$  от концентрации щелочи для 3-хлорофенилтозилата в 80% ДМСО при 75°C.

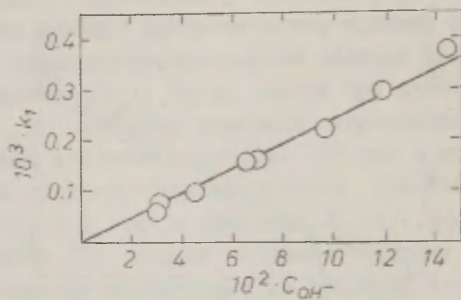


Рис. 5. Зависимость константы  $k_1$  от концентрации щелочи для фенилтозилата в 80% ДМСО при 25°C.

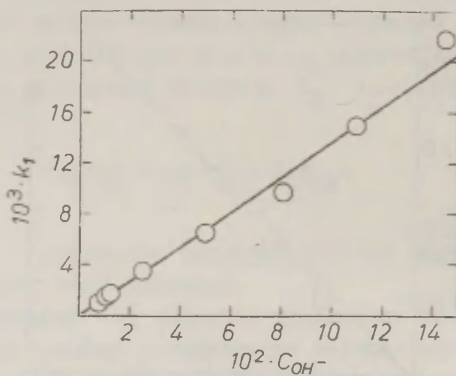


Рис. 6. Зависимость константы  $k_1$  от концентрации щелочи для фенилтозилата в 80% ДМСО при 75°C.



Таблица I

Результаты обработки первичных кинетических данных щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-x}$  в 80% (объем) водном ДМСО согласно уравнению (I)

$$k_1 = k_2 \cdot C_{\text{OH}^-} + \text{const}$$

- $C_{\text{OH}^-}$  -- концентрация щелочи  $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$   
 $k_1$  -- арифметические средние значения констант скорости псевдомономолекулярной реакции  
 $n_1$  -- число опытов при данной концентрации щелочи  
 $k_2(1)$  -- значения констант скорости второго порядка, вычисленные согласно уравнению (I) с использованием всех параллельных опытов при каждой концентрации щелочи  
 $k_2(2)$  -- константы скорости второго порядка, вычисленные согласно уравнению (I), исходя из арифметических средних значений констант  $k_1$  при каждой концентрации щелочи  
 $n/n_0$  -- знаменатель отражает общее число данных, подвергнутых регрессионной обработке, а числитель равен их числу, после исключения значимо отклоняющихся точек  
 $\lambda$  -- рабочая длина волны (нм).

| X и<br>$\lambda$ | Темпера-<br>тура $^{\circ}\text{C}$ | $10^3 \cdot C_{\text{OH}^-}$ | $10^3 \cdot k_1$ | $n_1$ | $10^3 \cdot k_2(1)$ и<br>$10^3 \cdot k_2(2)$ | $n/n_0$ | $10^3 \cdot \text{const}$ |
|------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------|-------|--|---------|---------------------------|
|                  |                                     | (M)                          | (сек $^{-1}$ )   |       | (M $^{-1}$ · сек $^{-1}$ )                   |         |                           |
| 1                | 2                                   | 3                            | 4                | 5     | 6  | 7       | 8                         |
| H                | 25                                  | 29,30                        | 0,0573 ± 0,0001  | 1     | 2,56 ± 0,08                                  | 12/12   | -0,01 ± 0,01              |



Продолжение таблицы I

| 1   | 2  | 3     | 4                   | 5 | 6               | 7     | 8                |
|-----|----|-------|---------------------|---|-----------------|-------|------------------|
|     |    | 30,44 | $0,0736 \pm 0,0090$ | 2 | $2,58 \pm 0,09$ | 7/7   | $-0,12 \pm 0,05$ |
|     |    | 44,51 | $0,0965 \pm 0,0003$ | 1 |                 |       |                  |
|     |    | 65,97 | $0,166 \pm 0,006$   | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 70,17 | $0,161 \pm 0,004$   | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 96,60 | $0,225 \pm 0,002$   | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 119,5 | $0,302 \pm 0,001$   | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 143,6 | $0,377 \pm 0,004^*$ | 2 |                 |       |                  |
| 320 | 50 | 12,75 | $0,201 \pm 0,004$   | 3 | $23,3 \pm 0,2$  | 11/13 | $-0,10 \pm 0,01$ |
|     |    | 31,58 | $0,616 \pm 0,001$   | 2 | $24,0 \pm 0,7$  | 6/6   | $-0,12 \pm 0,05$ |
|     |    | 59,15 | $1,28 \pm 0,02$     | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 89,42 | $2,02 \pm 0,02$     | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 118,8 | $2,90 \pm 0,03$     | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 144,9 | $3,26 \pm 0,02$     | 2 |                 |       |                  |
|     | 75 | 6,351 | $0,710 \pm 0,040$   | 3 | $132 \pm 1$     | 13/20 | $-0,09 \pm 0,02$ |
|     |    | 10,26 | $1,23 \pm 0,04$     | 3 | $138 \pm 1$     | 6/7   | $-0,18 \pm 0,03$ |
|     |    | 10,33 | $1,30 \pm 0,01$     | 1 |                 |       |                  |
|     |    | 25,67 | $3,39 \pm 0,07$     | 4 |                 |       |                  |
|     |    | 49,50 | $6,50 \pm 0,02$     | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 79,88 | $9,97 \pm 0,07$     | 3 |                 |       |                  |
|     |    | 109,8 | $15,0 \pm 0,3$      | 4 |                 |       |                  |
|     |    | 145,9 | $22,7 \pm 0,4^*$    | 4 |                 |       |                  |

## Продолжение таблицы I

| I          | 2  | 3     | 4                 | 5 | 6              | 7     | 8                |
|------------|----|-------|-------------------|---|----------------|-------|------------------|
| H          | 75 | 10,03 | 0,293 $\pm$ 0,010 | 2 | 27,3 $\pm$ 0,8 | 5/5   | 0,03 $\pm$ 0,04  |
| (50% ДМСО) |    | 49,87 | 1,42 $\pm$ 0,01   | 1 | 27,3 $\pm$ 0,3 | 3/3   | 0,03 $\pm$ 0,01  |
| 299        |    | 99,23 | 2,73 $\pm$ 0,09   | 2 |                |       |                  |
|            |    | 174,4 | 5,77 $\pm$ 0,13*  | 2 |                |       |                  |
| 3-C1       | 25 | 9,838 | 0,283 $\pm$ 0,002 | 2 | 47,8 $\pm$ 0,4 | 15/21 | -0,23 $\pm$ 0,02 |
| 308        |    | 20,21 | 0,728 $\pm$ 0,025 | 4 | 48,1 $\pm$ 1,4 | 9/9   | -0,28 $\pm$ 0,08 |
|            |    | 40,19 | 1,64 $\pm$ 0,01   | 2 |                |       |                  |
|            |    | 41,38 | 1,53 $\pm$ 0,04   | 2 |                |       |                  |
|            |    | 66,34 | 3,06 $\pm$ 0,09   | 4 |                |       |                  |
|            |    | 73,27 | 3,00 $\pm$ 0,10   | 2 |                |       |                  |
|            |    | 79,88 | 3,60 $\pm$ 0,03   | 2 |                |       |                  |
|            |    | 87,58 | 3,92 $\pm$ 0,01   | 2 |                |       |                  |
|            |    | 104,6 | 4,84 $\pm$ 0,02   | 1 |                |       |                  |
|            |    | 119,6 | 6,14 $\pm$ 0,01*  | 2 |                |       |                  |
|            |    | 119,7 | 5,73 $\pm$ 0,03*  | 1 |                |       |                  |
|            |    | 132,7 | 7,00 $\pm$ 0,10*  | 2 |                |       |                  |
|            |    | 145,6 | 7,93 $\pm$ 0,05*  | 2 |                |       |                  |
|            |    | 147,6 | 7,62 $\pm$ 0,06*  | 1 |                |       |                  |
|            | 50 | 3,917 | 0,140 $\pm$ 0,002 | 3 | 275 $\pm$ 1    | 16/22 | -0,48 $\pm$ 0,03 |
|            |    | 5,844 | 1,14 $\pm$ 0,04   | 4 | 280 $\pm$ 3    | 7/7   | -0,56 $\pm$ 0,08 |

Продолжение таблицы I

| 1                        | 2  | 3     | 4           | 5 | 6         | 7     | 8          |
|--------------------------|----|-------|-------------|---|-----------|-------|------------|
| 322                      | 75 | 8,014 | 1,64 ± 0,05 | 2 |           |       |            |
|                          |    | 11,68 | 2,48 ± 0,12 | 3 |           |       |            |
|                          |    | 29,70 | 8,06 ± 0,05 | 1 |           |       |            |
|                          |    | 50,03 | 13,3 ± 0,1  | 4 |           |       |            |
|                          |    | 70,30 | 19,2 ± 0,4  | 5 |           |       |            |
|                          |    | 89,52 | 26,9 ± 0,5* | 5 |           |       |            |
|                          |    | 4,030 | 4,42 ± 0,32 | 4 | I335 ± I7 | 16/22 | -0,18±0,22 |
|                          |    | 8,016 | 11,0 ± 0,2  | 4 | I4I3 ± I8 | 6/6   | -0,87±0,27 |
|                          |    | 8,030 | 10,7 ± 0,2  | 3 |           |       |            |
|                          |    | 16,08 | 21,4 ± 1,3  | 3 |           |       |            |
|                          |    | 22,52 | 30,7 ± 0,7  | 5 |           |       |            |
|                          |    | 30,09 | 41,9 ± 1,1  | 3 |           |       |            |
|                          |    | 4,972 | 1,06 ± 0,02 | 2 | 3II ± 3   | 10/15 | -0,68±0,08 |
|                          |    | 19,88 | 5,42 ± 0,08 | 5 | 3I4 ± 7   | 4/4   | -0,50±0,01 |
|                          |    | 39,69 | 11,3 ± 0,2  | 4 |           |       |            |
| 3-NO <sub>2</sub><br>450 | 25 | 60,01 | 18,4 ± 0,5  | 4 |           |       |            |
|                          |    | 80,22 | 27,8 ± 0,4* | 5 |           |       |            |
|                          |    | 99,33 | 34,6 ± 0,2* | 4 |           |       |            |
|                          |    | 123,8 | 45,6 ± 0,6* | 5 |           |       |            |
|                          |    | 145,8 | 60,7 ± 1,7* | 5 |           |       |            |

Продолжение таблицы I

323

| I                 | 2  | 3     | 4               | 5 | 6              | 7     | 8                |
|-------------------|----|-------|-----------------|---|----------------|-------|------------------|
|                   | 50 | 3,828 | 5,50 $\pm$ 0,08 | 5 | 1693 $\pm$ 13  | 16/20 | -1,03 $\pm$ 0,16 |
|                   |    | 9,82  | 15,7 $\pm$ 0,3  | 3 | 1709 $\pm$ 10  | 5/5   | -1,19 $\pm$ 0,17 |
|                   |    | 16,14 | 26,2 $\pm$ 0,2  | 4 |                |       |                  |
|                   |    | 23,73 | 39,2 $\pm$ 0,6  | 5 |                |       |                  |
|                   |    | 30,35 | 51,0 $\pm$ 0,8  | 3 |                |       |                  |
|                   | 75 | 1,686 | 10,4 $\pm$ 0,7  | 5 | 6287 $\pm$ 246 | 13/19 | -0,98 $\pm$ 0,86 |
|                   |    | 3,189 | 19,6 $\pm$ 0,5  | 4 | 6681 $\pm$ 561 | 4/4   |                  |
|                   |    | 4,426 | 24,9 $\pm$ 0,4  | 5 |                |       |                  |
|                   |    | 5,977 | 39,9 $\pm$ 0,7  | 5 |                |       |                  |
| 4-NO <sub>2</sub> | 25 | 4,101 | 1,55 $\pm$ 0,08 | 3 | 505 $\pm$ 2    | 32/48 | -0,88 $\pm$ 0,06 |
| 424               |    | 5,035 | 1,73 $\pm$ 0,18 | 4 | 497 $\pm$ 3    | 9/13  | -0,30 $\pm$ 0,01 |
|                   |    | 8,824 | 3,46 $\pm$ 0,29 | 2 |                |       |                  |
|                   |    | 10,01 | 4,39 $\pm$ 0,14 | 4 |                |       |                  |
|                   |    | 16,62 | 7,15 $\pm$ 0,24 | 5 |                |       |                  |
|                   |    | 19,68 | 8,70 $\pm$ 0,14 | 4 |                |       |                  |
|                   |    | 24,52 | 11,5 $\pm$ 0,1  | 2 |                |       |                  |
|                   |    | 39,11 | 17,2 $\pm$ 0,4  | 1 |                |       |                  |
|                   |    | 40,15 | 20,3 $\pm$ 0,5  | 4 |                |       |                  |
|                   |    | 43,90 | 19,6 $\pm$ 0,5  | 4 |                |       |                  |
|                   |    | 58,72 | 28,7 $\pm$ 0,3  | 2 |                |       |                  |

Продолжение таблицы I

| I   | 2  | 3      | 4               | 5 | 6               | 7     | 8                |
|-----|----|--------|-----------------|---|-----------------|-------|------------------|
|     |    | 77,5I  | 39,7 $\pm$ 0,6  | 6 |                 |       |                  |
|     |    | 78,82  | 42,5 $\pm$ 0,3* | 2 |                 |       |                  |
|     |    | 95,12  | 47,4 $\pm$ 0,3* | I |                 |       |                  |
|     |    | 96,10  | 46,8 $\pm$ I,4  | 5 |                 |       |                  |
|     | 50 | 2,797  | 6,13 $\pm$ 0,11 | 3 | 2460 $\pm$ 5I   | 30/35 | -I,82 $\pm$ 0,60 |
|     |    | 4,77I  | 9,35 $\pm$ 0,3I | 4 | 2477 $\pm$ 59   | 8/9   | -I,80 $\pm$ 0,72 |
|     |    | 8,053  | I8,0 $\pm$ 0,7  | 4 |                 |       |                  |
|     |    | II,I2  | 24,I $\pm$ 0,4  | 5 |                 |       |                  |
|     |    | I2,37  | 32,4 $\pm$ 0,8  | 5 |                 |       |                  |
|     |    | I2,7I  | 30,5 $\pm$ 0,2  | 4 |                 |       |                  |
|     |    | I7,68  | 43,5 $\pm$ 0,8  | 3 |                 |       |                  |
|     |    | I9,97  | 46,5 $\pm$ 0,8  | 6 |                 |       |                  |
|     |    | I9,98  | 48,0 $\pm$ 0,3  | I |                 |       |                  |
|     | 75 | 0,5I88 | 3,00 $\pm$ 0,I4 | 4 | I07I0 $\pm$ 70  | I0/I7 | -2,56 $\pm$ 0,I3 |
|     |    | I,727  | I6,2 $\pm$ 0,3  | 4 | II380 $\pm$ I70 | 4/4   | -3,25 $\pm$ 0,40 |
|     |    | 2,926  | 29,4 $\pm$ 0,5  | 5 |                 |       |                  |
|     |    | 4,0I6  | 42,9 $\pm$ I,4  | 4 |                 |       |                  |
| 4-F | 75 | 4,I66  | I,I0 $\pm$ 0,0I | 2 | 267 $\pm$ 3 (I) | I5/20 | 0,25 $\pm$ 0,I3  |
| 3I6 |    | I2,06  | 3,50 $\pm$ 0,06 | 2 | 274 $\pm$ 5 (2) | 6/6   | 0,56 $\pm$ 0,0I  |
|     |    | 20,04  | 6,05 $\pm$ 0,02 | I |                 |       |                  |

|     |                    | I  | 2     | 3                 | 4               | 5               | 6     | 7                | 8 |
|-----|--------------------|----|-------|-------------------|-----------------|-----------------|-------|------------------|---|
|     |                    |    |       | 40,12             | 10,7 $\pm$ 0,3  | 5               |       |                  |   |
|     |                    |    |       | 60,27             | 16,4 $\pm$ 0,2  | 5               |       |                  |   |
|     |                    |    |       | 80,25             | 22,4 $\pm$ 0,4  | 5               |       |                  |   |
|     |                    |    |       | 99,97             | 29,5 $\pm$ 0,7* | 5               |       |                  |   |
|     |                    |    |       | 124,8             | 38,1 $\pm$ 0,3* | 4               |       |                  |   |
|     |                    |    |       | 146,0             | 41,4 $\pm$ 0,8* | 5               |       |                  |   |
| 325 | 4-F                | 75 | 10,17 | 0,154 $\pm$ 0,009 | 2               | 6,80 $\pm$ 0,23 | 11/11 | -0,18 $\pm$ 0,04 |   |
|     | (H <sub>2</sub> O) |    | 39,99 | 0,526 $\pm$ 0,028 | 2               | 6,80 $\pm$ 0,16 | 6/6   | 0,19 $\pm$ 0,03  |   |
|     | 300                |    | 69,70 | 0,716 $\pm$ 0,079 | 2               |                 |       |                  |   |
|     |                    |    | 99,09 | 1,26 $\pm$ 0,02   | 2               |                 |       |                  |   |
|     |                    |    | 198,4 | 1,84 $\pm$ 0,23   | 1               |                 |       |                  |   |
|     |                    |    | 338,2 | 2,40 $\pm$ 0,15   | 2               |                 |       |                  |   |
|     |                    |    | 496,2 | 3,60 $\pm$ 0,23   | 2               |                 |       |                  |   |
| 312 | 4-CH <sub>3</sub>  | 75 | 9,93  | 0,602 $\pm$ 0,021 | 2               | 67,7 $\pm$ 1,0  | 9/10  | -0,09 $\pm$ 0,04 |   |
|     |                    |    | 29,71 | 1,95 $\pm$ 0,02   | 2               | 69,9 $\pm$ 1,4  | 5/5   | -0,15 $\pm$ 0,07 |   |
|     |                    |    | 49,81 | 3,16 $\pm$ 0,03   | 2               |                 |       |                  |   |
|     |                    |    | 69,74 | 4,73 $\pm$ 0,01   | 2               |                 |       |                  |   |
|     |                    |    | 89,49 | 6,17 $\pm$ 0,23   | 2               |                 |       |                  |   |

\* - не учитывались при вычислении величин  $k_2$  согласно уравнению (I), поскольку лежат на явно искривленном участке зависимости  $k_1$  от концентрации щелочи при более высоких значениях последней.

Таблица 2

Результаты обработки данных для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов  
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  в 80% (объем) водном ДМСО согласно уравнению (2):

$$\lg k_2' = \lg k_2^0 + B \cdot C_{\text{OH}^-}$$

| X                      | Темпе-<br>ратура | $\lg k_2^0$        | B                  | s     |
|------------------------|------------------|--------------------|--------------------|-------|
| I                      | 2                | 3                  | 4                  | 5     |
| H                      | 25               | $-2,686 \pm 0,019$ | $0,799 \pm 0,259$  | 0,028 |
|                        | 50               | $-1,760 \pm 0,021$ | $1,079 \pm 0,288$  | 0,032 |
|                        | 75               | $-0,925 \pm 0,008$ | $0,667 \pm 0,157$  | 0,021 |
| H (50% ДМСО)           | 75               | $-1,557 \pm 0,015$ | $0,331 \pm 0,183$  | 0,022 |
| 3-Cl                   | 25               | $-1,418 \pm 0,010$ | $1,195 \pm 0,113$  | 0,016 |
|                        | 50               | $-0,714 \pm 0,017$ | $2,369 \pm 0,291$  | 0,034 |
|                        | 75               | $-0,083 \pm 0,018$ | $2,318 \pm 1,274$  | 0,028 |
| 3-NO <sub>2</sub>      | 25               | $-0,627 \pm 0,013$ | $1,733 \pm 0,189$  | 0,024 |
|                        | 50               | $0,165 \pm 0,008$  | $2,186 \pm 0,526$  | 0,011 |
|                        | 75               | $0,770 \pm 0,047$  | $4,775 \pm 11,41$  | 0,036 |
| 4-NO <sub>2</sub>      | 25               | $-0,385 \pm 0,009$ | $1,060 \pm 0,214$  | 0,025 |
|                        | 50               | $0,315 \pm 0,017$  | $3,675 \pm 1,432$  | 0,025 |
|                        | 75               | $0,776 \pm 0,042$  | $71,78 \pm 18,31$  | 0,047 |
| 4-F                    | 75               | $-0,558 \pm 0,009$ | $0,167 \pm 0,143$  | 0,020 |
| 4-F (H <sub>2</sub> O) | 75               | $-1,939 \pm 0,040$ | $-0,519 \pm 0,224$ | 0,098 |
| 4-CH <sub>3</sub>      | 75               | $-1,216 \pm 0,007$ | $0,632 \pm 0,145$  | 0,009 |



Таблица 3

Сопоставление значений  $\lg k_2$ , вычисленных разными способами $k_2(1)$  и  $k_2(2)$  -- см. обозначения в табл. I. $k_2$  -- значения  $k_2$ , вычисленные согласно уравнению (2) $\lg k_2 = \lg k_2^0 + \text{const } C_{\text{OH}^-}$  (см. табл. 2).

| X                      | Темпе-<br>ратура | $\lg k_2(1)$       | $\lg k_2(2)$       | $\lg k_2^0$        |
|------------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| H                      | 25               | $-2,592 \pm 0,014$ | $-2,588 \pm 0,015$ | $-2,686 \pm 0,019$ |
|                        | 50               | $-1,633 \pm 0,004$ | $-1,620 \pm 0,013$ | $-1,760 \pm 0,021$ |
|                        | 75               | $-0,880 \pm 0,002$ | $-0,860 \pm 0,003$ | $-0,925 \pm 0,008$ |
| H (50% DMSO)           | 75               | $-1,564 \pm 0,012$ | $-1,564 \pm 0,005$ | $-1,557 \pm 0,015$ |
| 3-Cl                   | 25               | $-1,321 \pm 0,003$ | $-1,318 \pm 0,013$ | $-1,448 \pm 0,010$ |
|                        | 50               | $-0,561 \pm 0,002$ | $-0,553 \pm 0,005$ | $-0,714 \pm 0,017$ |
|                        | 75               | $0,126 \pm 0,006$  | $0,150 \pm 0,006$  | $0,083 \pm 0,018$  |
| 3-NO <sub>2</sub>      | 25               | $-0,500 \pm 0,004$ | $-0,503 \pm 0,009$ | $-0,627 \pm 0,013$ |
|                        | 50               | $0,229 \pm 0,003$  | $0,233 \pm 0,002$  | $0,165 \pm 0,008$  |
|                        | 75               | $0,798 \pm 0,017$  | $0,825 \pm 0,035$  | $0,770 \pm 0,047$  |
| 4-NO <sub>2</sub>      | 25               | $-0,297 \pm 0,002$ | $-0,303 \pm 0,002$ | $-0,385 \pm 0,009$ |
|                        | 50               | $0,391 \pm 0,009$  | $0,394 \pm 0,010$  | $0,315 \pm 0,017$  |
|                        | 75               | $1,030 \pm 0,003$  | $1,056 \pm 0,007$  | $0,776 \pm 0,042$  |
| 4-F                    | 75               | $-0,573 \pm 0,005$ | $-0,562 \pm 0,008$ | $-0,558 \pm 0,009$ |
| 4-F (H <sub>2</sub> O) | 75               | $-2,168 \pm 0,015$ | $-2,168 \pm 0,011$ | $-1,938 \pm 0,040$ |
| 4-CH <sub>3</sub>      | 75               | $-1,169 \pm 0,008$ | $-1,156 \pm 0,009$ | $-1,216 \pm 0,007$ |

перед  $C_{OH^-}$  в уравнении (2) в общем статистически значим и использование этого уравнения в целях вычисления "истинных" значений бимолекулярной константы скорости следует считать оправданным.

В табл. 3 сопоставлены значения логарифмов констант скорости второго порядка  $k_2(1)$  и  $k_2(2)$ , найденные согласно уравнению (1) без учета влияния концентрации щелочи, а также величины  $\lg k_2^0$ , вычисленные согласно уравнению (2) для бесконечно разбавленного раствора. Как видно, учет зависимости  $k_2$  от концентрации щелочи приводит к значимым поправкам к этой величине.

Зависимость  $\lg k_2^1$  от  $C_{OH^-}$  для щелочного гидролиза 3-хлорфенилтозилата при 25°C представлена на рис. 7.

Интерпретация полученных кинетических данных будет опубликована особо.

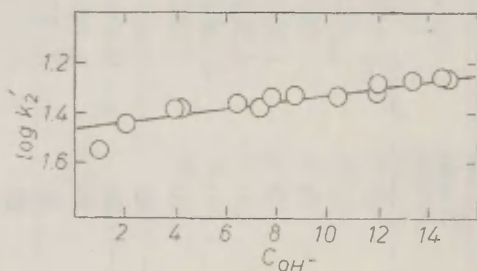


Рис. 7. Зависимость величины  $\lg k_2^1$  от концентрации щелочи для 3-хлорофенилтозилата в 80% ДМСО при 25°C.

### Литература

1. Т.О. Плосса, В.М. Нуммерт (Маремяз), В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697 (1972).
2. В.М. Маремяз, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., I (2), 85 (1964).
3. В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 18, 350 (1981).
4. S.E. Hazlet, J. Am. Chem. Soc., 59, 287(1937).
5. J. Setschenow, Z. phys. Chem., 4, 117(1889).
6. J. Setschenow, Ann. Chim. Phys., 25, 226(1892).

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРУКТУРУ РАСТВОРОВ  
ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ В ЭТАНОЛЕ. П. АПРОТОННЫЕ ДОБАВКИ

М.М. Карельсон, Х. Куура

Лаборатория химической кинетики и катализа,  
Тартуский государственный университет, Тарту  
Эстонской ССР

Поступило 27 ноября 1984 г.

Приведены результаты дифференциально-кондуктометрических измерений влияния апротонных органических растворителей на электропроводность хлористого лития в этаноле. Исходя из этих данных вычислены соответствующие специфические объемы переструктурирования растворителя  $V_s$  для молекул исследованных соединений. Обсуждена зависимость этих объемов  $V_s$  от структуры молекул.

В предыдущем сообщении этой серии<sup>1</sup> были приведены результаты дифференциально-кондуктометрических измерений влияния некоторых гидроксильных растворителей на электропроводность растворов хлористого лития в этаноле. В данной работе представлены результаты аналогичных измерений для разных апротонных органических растворителей (ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид и диоксан).

Методом дифференциальной кондуктометрии<sup>4</sup> определяется величина:

$$\gamma = \frac{k \cdot 10^3}{C_s} \left( \frac{1}{R_o + \Delta R} - \frac{1}{R_x} \right), \quad (1)$$

где  $k$  обозначает постоянную измерительной ячейки (в

$\text{см}^{-1}$ ),  $C_s$  -- концентрация маленькой добавки ( $\sim 10^{-2}$  моль/л) исследуемого вещества, а  $R_0$  и  $R_x$  -- сопротивления раствора до и после добавления этого вещества, соответственно (в омах).  $\Delta R$  является поправочным членом, который учитывает изменение сопротивления раствора, обусловленное разбавлением. Величина  $Y$  является по существу изменением удельной электропроводности раствора электролита, приведенная на 1 моль добавки, т.е.

$$Y = \frac{\Delta \kappa}{C_s} \quad (2)$$

Нами показано<sup>2, 3</sup>, что эта величина просто связана с объемом переструктурирования растворителя данным добавляемым веществом  $V_s$ :

$$Y = V_s \cdot \kappa, \quad (3)$$

где  $\kappa$  является удельной электропроводностью чистого раствора электролита. Молярный объем  $V_s$  является характерным параметром взаимодействия между добавленным веществом и растворителем. Он соответствует той доле от общего объема раствора, в которой имеет место изменение проводящей активности электролита, по сравнению с соответствующей характеристикой для чистого растворителя (проводящие ионы становятся непроводящими, в случае положительных значений  $V_s$ , и наоборот, в случае отрицательных значений  $V_s$ ). В более общем смысле для одной молекулы добавки это объем, в котором статистически усредненно происходит полная перестройка структуры растворителя (либо образование полностью упорядоченной структуры, либо полное его уничтожение).

#### Экспериментальная часть

Этанол (марки ч.д.а.) был осушен на окиси кальция и перегнан. Использовалась фракция с т.к.  $78,4^\circ\text{C}$  (760 мм Hg) и  $d_{25}^{25} = 0,7898$ .

Диметилсульфоксид (марки ч.д.а.) был осушен на окиси бария и дважды перегнан над  $\text{CaH}_2$  в атмосфере аргона. Использовалась фракция с т.к.  $64,0^\circ\text{C}$  (6 мм Hg) и  $d_{25}^{25} = 1,10105$ .

Диметилформамид (марки ч.д.а.) был осушен на окиси кальция и дважды перегнан. Использовалась фракция с т.к.  $39,7-40,0^{\circ}\text{C}$  (20 ммHg) и  $d_{25}^{25} = 0,9492$ .

Ацетонитрил (марки ч.д.а.) был обработан с КОН и перегнан. Главная фракция подвергалась обработке с  $\text{CaH}_2$  и перегонке. Использовалась фракция с т.к.  $81,5^{\circ}\text{C}$  (760 ммHg) и  $d_{25}^{25} = 0,7791$ .

Диоксан (марки ч.д.а.) был обработан с HCl и КОН, осушен и перегнан над натрием. Использовалась фракция с т.к.  $101,5^{\circ}\text{C}$  (760 мм Hg) и  $d_4^{20} = 1,0329$ .

Для измерения электропроводности использовалась ранее описанная аппаратура<sup>4</sup>. Все измерения проводились при температуре  $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , поддерживаемой с точностью  $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ . Для предотвращения поглощения влаги из воздуха измерительная ячейка была изолирована трубками с окисью кальция. Постоянная ячейки была  $k = 19,60 \text{ см}^{-1}$ . Для измерения сопротивления более разбавленных растворов использовалось параллельное сопротивление ( $R_p = 9907,0 \Omega$ ) к измерительной ячейке. Эффект разбавления  $\Delta R$  в формуле (I) учитывался согласно ранее приведенной процедуре.

### Обсуждение результатов

Вычисленные по формуле (I) значения  $\gamma$  для разных апротонных органических растворителей в широком интервале изменения концентрации хлористого лития в этаноле приведены в табл. I и 2.

Зависимость этих величин от удельной электропроводности чистых растворов хлористого лития в этаноле при данной концентрации приведена также на рис. I и 2. Для ацетонитрила, диоксана и диметилформамида соблюдается линейная зависимость в соответствии с уравнением (3)\*. В случае диметилсульфоксида эта зависимость существенно загибается в области более концентрированных растворов электролита. Поэтому для этого соединения объем  $V_s$  оценен из наклона зависи-

---

\* Небольшой отрезок ординаты для диоксана может быть обусловлен малой неконтролируемой ионной добавкой в этом веществе.



Таблица I

Значения дифференциально-кондуктометрических величин  $\gamma$  для некоторых апротонных растворителей в растворах хлористого лития в этаноле ( $t = 25^\circ\text{C}$ ).

| $C_{\text{LiCl}}$<br>(моль/л) | $\kappa \cdot 10^2$<br>( $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) | $\gamma$             |                  |                |
|-------------------------------|--|----------------------|------------------|----------------|
|                               |  | Диметил-<br>формамид | Ацето-<br>нитрил | Диоксан        |
| 0,025                         | 0,053  | -0,116               | -0,111           | -0,037         |
| 0,087                         | 0,131  | -0,282               | -0,264           | 0,007          |
| 0,107                         | 0,154  | -0,278               | -0,288           | 0,034          |
| 0,146                         | 0,182  | -0,402               | -0,370           | 0,037          |
| 0,283                         | 0,279  | -0,532               | -0,512           | 0,064          |
| 0,529                         | 0,390  | -0,695               | -0,651           | 0,084          |
| 0,717                         | 0,441  | -0,747               | -0,791           | 0,119          |
| $V_S$                         |  | -162,1 $\pm$ 9,4     | -166,2 $\pm$ 6,9 | 34,9 $\pm$ 4,0 |

Таблица 2

Значения дифференциально-кондуктометрических величин  $\gamma$  для диметилсульфоксида в растворах хлористого лития в этаноле ( $t = 25^\circ\text{C}$ ).

| $C_{\text{LiCl}}$<br>(моль/л) | $\kappa \cdot 10^2$<br>( $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) | $\gamma$ | $C_{\text{LiCl}}$<br>(моль/л) | $\kappa \cdot 10^2$<br>( $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) | $\gamma$ |
|-------------------------------|--|----------|-------------------------------|--|----------|
|                               |  |          |                               |  |          |
| 0,0146                        | 0,035  | -0,069   | 0,551                         | 0,397  | -0,564   |
| 0,0985                        | 0,141  | -0,272   | 0,706                         | 0,437  | -0,600   |
| 0,133                         | 0,170  | -0,316   | 0,710                         | 0,433  | -0,598   |
| 0,180                         | 0,212  | -0,401   | 1,127                         | 0,493  | -0,482   |
| 0,267                         | 0,268  | -0,464   | 1,281                         | 0,501  | -0,462   |
| 0,340                         | 0,311  | -0,529   | 1,315                         | 0,503  | -0,442   |
|                               |  |          | $V_S^{(*)}$                   |  | -0,190   |

(\*) Вычислена из наклона зависимости  $\gamma$  от  $\kappa$  при малых концентрациях электролита.



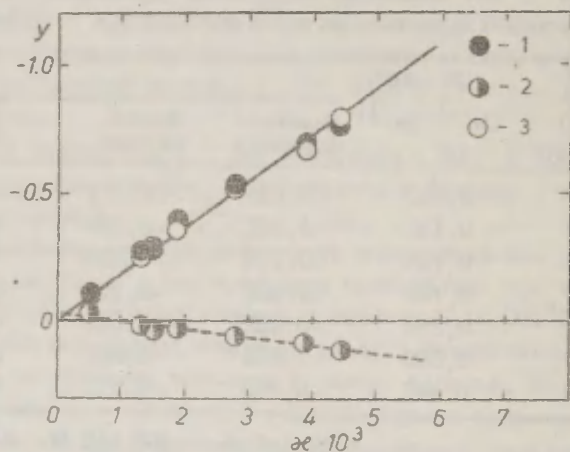


Рис. 1. Зависимость величины  $\gamma$  (I) от удельной электропроводности раствора хлористого лития в этаноле для некоторых апротонных органических растворителей (1 -- диметилформамид, 2 -- ацетонитрил, 3 -- диоксан).

мости между  $\gamma$  и удельной электропроводностью  $\kappa$  при малых концентрациях  $\text{LiCl}$ .

Параметры  $V_s$ , найденные методом наименьших квадратов, для остальных соединений -- приведены в табл. I.

Ранее было показано, что в случае водных и этанольных растворов наблюдаются простые линейные зависимости между объемами переструктурирования  $V_s$  и собственными объемами молекул добавляемых веществ, выраженными как суммы рефракций соответствующих химических связей в соединении  $(\sum R_D)^5$ . Однако в случае водных растворов были обнаружены значительные отклонения от общей зависимости величин  $V_s$  в сторону уменьшенных значений для циклических и апротонных органических

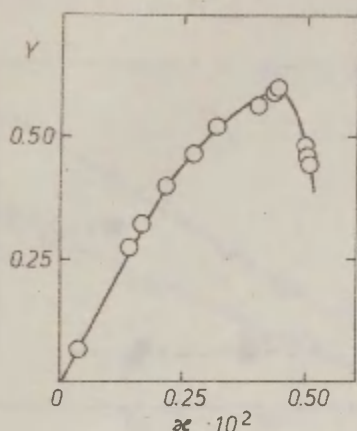


Рис. 2. Зависимость величины  $\gamma$  (I) от удельной электропроводности раствора хлористого лития в этаноле для диметилсульфоксида.

ких соединений. Результаты настоящей работы указывают на такой же эффект в этанольных растворах (см. рис. 3). Следует отметить, что для диоксана это отклонение практически равно аналогичной величине в водных растворах (см.<sup>2</sup>,  $\Delta v_s \approx 75 \text{ см}^3/\text{моль}$ ). Остальные апротонные органические растворители (диметилформамид, ацетонитрил и диметилсульфоксид) характеризуются для этанольных растворов приблизительно одинаковыми значениями  $v_s$  ( $v_s \approx -160 - 190 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), независимо от их собственного объема. Отрицательное значение  $v_s$  для этих соединений соответствует эффекту разрыхления структуры раствора. Для диоксана характерен небольшой структурообразующий эффект ( $v_s = 35$ ).

Можно отметить, что падение значения  $v_s$  для диметилсульфоксида в более концентрированных растворах хлористого

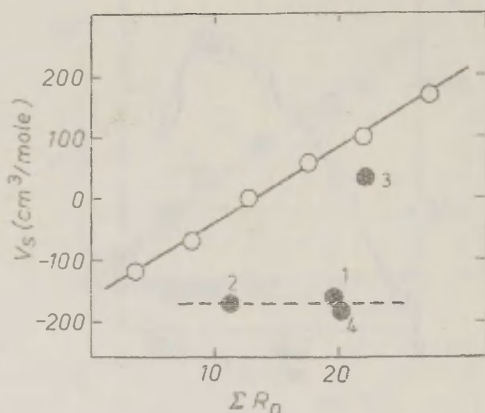


Рис. 3. Зависимость объемов переструктурирования  $V_s$  (см<sup>3</sup>/моль) от собственных объемов молекул добавок к растворам в этаноле ( $\odot$  - гидроксильные соединения, 1 - диметилформамид, 2 - ацетонитрил, 3 - диоксан, 4 - диметилсульфоксид).

лития (вычисленные исходя из формулы (3)), практически линейно зависит от молярной концентрации электролита в растворе (см. рис. 4).

Поэтому можно переписать уравнение (3) для диметилсульфоксида в виде:

$$Y = V_s^0 (1 + \mathcal{L} c) X, \quad (4)$$

где  $V_s^0$  является объемом переструктурирования при бесконечно малой концентрации электролита. Для величины  $\mathcal{L}$  из уравнения (4) получено значение:

$$\mathcal{L} = -86,1 \pm 2,7 \quad (5)$$

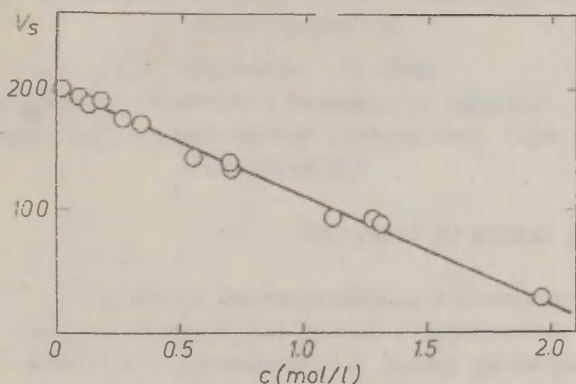


Рис. 4. Зависимость параметра  $V_s$  (формула (3)) для диметилсульфоксида от концентрации хлористого лития в этаноле..

Такое поведение диметилсульфоксида -- то есть, уменьшение структуру-разрыхляющего эффекта в более концентрированных растворах электролита в этаноле -- является пока единственным исключением. Оно, по-видимому, указывает на отличие механизма влияния диметилсульфоксида на структуру этанола, по сравнению с тем, что имеет место для других органических добавок. Для установления сущности такого эффекта необходимо обнаружить аналогичное явление для других соединений или базовых растворителей.

#### Литература

1. М.М. Карельсон, Х. Куура, этот журнал, 20, № 3(71), 397 (1983).
2. М.М. Карельсон, этот журнал, 13, № 4(48), 530 (1976).

3. М.М. Карельсон, этот журнал, 14, № 1(49), 74 (1977).
4. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
5. Справочник химика, т. I, М.-Л., ГХИ, 1962.

СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
П. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ I:I-ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М.М. Карельсон, Т. Сепп

Лаборатория химической кинетики и катализа,  
Тартуский государственный университет, Тарту,  
Эстонской ССР

Поступило 29 ноября 1984 г.

Проведена систематическая статистическая обработка литературных данных коэффициентов активности  $I : I$  электролитов в водных растворах, согласно основным уравнениям простой решеточной теории растворов электролитов, описанной в работе<sup>1</sup>. Статистические критерии указывают на большую адекватность данной модели, по сравнению с расширенной теорией Дебая-Хюккеля.

Сделана предварительная оценка структурной зависимости параметра  $B_1$ , описывающего взаимодействие между электролитом и растворителем. Обнаружены простые зависимости типа линейностей свободных энергий (ЛСЭ) для серии электролитов с общим катионом.

В первой статье этой серии<sup>1</sup> была обсуждена применимость простой структурной теории для растворов электролитов. Исходя из решеточной модели раствора были выведены теоретические уравнения для избыточной парциальной молярной свободной энергии и коэффициентов активности электролитов в растворах. По своему внутреннему строению обсуждаемая теория не ставит ограничений природе используемого растворителя или условиям проведения эксперимента (температуре, давлению, concentra-

ции), при которых она применяется. Тем не менее очень важно осуществить проверку применимости этой теории, исходя из конкретных экспериментальных данных.

Настоящее сообщение является первым в соответствующей серии, посвященной изложению результатов обработки различных свойств растворов электролитов, согласно основным уравнениям структурной теории<sup>1</sup>.

Зависимости средних коэффициентов активности  $I : I$  электролитов ( $\gamma_{\pm}$ ) от концентрации электролита в растворе описывается уравнением<sup>1</sup>:

$$\ln \gamma_{\pm} = a_t \sqrt{c} + B_1 c, \quad (1)$$

где  $c$  обозначает молярную концентрацию раствора.

Первое электростатическое слагаемое уравнения (1) представляет собой теоретически вычисляемую величину, не содержащую эмпирических параметров. Входящий в него универсальный множитель  $a_t$  не зависит от природы  $I : I$ -электролита. Его величина вычисляется согласно формуле:

$$a_t = \frac{\alpha A_M}{\epsilon RT} \quad (2)$$

где  $A_M$  -- постоянная Маделунга для данного типа решетки,  $\alpha$  -- множитель, связывающий шкалы энергий и концентраций ( $\text{см}^{-1}$ ),  $\epsilon$  -- макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя,  $R$  -- универсальная газовая постоянная и  $T$  -- температура ( $^{\circ}\text{K}$ ).

Параметр

$$B_1 = 2RTV_{s(1)} \quad (3)$$

характеризует специфическое взаимодействие между электролитом и растворителем. Величина  $V_{s(1)}$  в этой формуле равна той доле от общего объема раствора, в которой произошло полное переструктурирование растворителя под влиянием растворенного вещества (иона).

Обработка экспериментальных значений логарифмов коэффи-



циентов активности методом наименьших квадратов была осуществлена двумя способами.

Сначала уравнение (I) было использовано в виде:

$$\ln \gamma_{\pm} = \Delta \ln \gamma_{\pm} + a_{\pm} \sqrt{c} + B_1 c, \quad (4)$$

где  $a_{\pm}$  и  $B_1$  рассматриваются в качестве искомых параметров. Существенно использовать введение отрезка ординаты  $\Delta \ln \gamma_{\pm}$  для каждого электролита, поскольку почти все имеющиеся в литературе значения коэффициентов активности стандартизированы в отношении гипотетической точки бесконечного разбавления, экстраполированной в рамках какой-либо функции от квадратного корня концентрации. Поэтому не следует ожидать совпадения этой точки со стандартной точкой, найденной в результате экстраполяции по уравнению (I), чем и обусловлено появление небольшого отрезка ординаты в уравнении (4). Результаты статистической обработки IOI серии коэффициентов активности водных растворов I : I электролитов при 25°C приведены в табл. I. Показатели корреляций практически во всех случаях свидетельствуют в пользу адекватного описания данных в рамках испытываемой модели (стандартное отклонение  $\sigma < 0,005$  кДж/моль, нормированное стандартное отклонение  $\sigma_0 < 0,01$ , коэффициент корреляции  $r > 0,999$ ). В некоторых случаях (например, LiBr, LiNO<sub>3</sub>, KI) обнаруживается значительное расхождение в данных разных авторов или данных, полученных разными экспериментальными методами. Как правило, эти различия превышают стандартное отклонение для любой серии, взятой в отдельности. Поэтому совместная обработка всей совокупности таких данных лишена смысла и осуществлена она для выборок, каждая из которых охватывает данные лишь одного автора.

Примечательно, что полученные значения  $a_{\pm}$  близки к теоретическому значению  $a_{\pm} = 0,6594$ , рассчитанному исходя из постоянной Маделунга для решетки типа хлористого натрия ( $A_M = 1,748$ ).

Поэтому далее был проведен статистический анализ этих же данных в рамках линейной зависимости:

Таблица I

Результаты обработки данных по коэффициентам активности водных растворов 1:1 электролитов при 25°C, методом наименьших квадратов, согласно уравнению (4)

| № Электро-<br>лит      | $\Delta \mu^\pm$             | $a_t$                        | $B_1$                       | $r^a$ | $s^b$  | $s^b_o$ | Ссылка |
|------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|--------|---------|--------|
| 1. LiCl                | 0.127 <sup>+</sup><br>0.026  | -0.818 <sup>+</sup><br>0.037 | 0.446 <sup>+</sup><br>0.009 | 0.999 | 0.0161 | 0.0096  | 2.     |
| 2. LiCl                | 0.062 <sup>+</sup><br>0.011  | -0.756 <sup>+</sup><br>0.020 | 0.439 <sup>+</sup><br>0.007 | 0.999 | 0.0095 | 0.0103  | 3.     |
| 3. LiCl                | 0.031 <sup>+</sup><br>0.010  | -0.654 <sup>+</sup><br>0.017 | 0.392 <sup>+</sup><br>0.006 | 0.999 | 0.0041 | 0.0057  | 4.     |
| 4. LiCl                | 0.059 <sup>+</sup><br>0.017  | 0.547 <sup>+</sup><br>0.047  | 0.328 <sup>+</sup><br>0.027 | 0.995 | 0.1210 | 0.0245  | 5.     |
| 5. LiBr                | 0.199 <sup>+</sup><br>0.036  | -0.957 <sup>+</sup><br>0.051 | 0.569 <sup>+</sup><br>0.012 | 0.999 | 0.0221 | 0.0100  | 2.     |
| 6. LiBr                | 0.055 <sup>+</sup><br>0.012  | -0.712 <sup>+</sup><br>0.021 | 0.477 <sup>+</sup><br>0.007 | 0.999 | 0.0051 | 0.0071  | 6.     |
| 7. LiBr                | 0.165 <sup>+</sup><br>0.064  | -0.883 <sup>+</sup><br>0.093 | 0.524 <sup>+</sup><br>0.025 | 0.999 | 0.0200 | 0.0194  | 5.     |
| 8. LiBr                | 0.032 <sup>+</sup><br>0.017  | -0.722 <sup>+</sup><br>0.031 | 0.529 <sup>+</sup><br>0.020 | 0.999 | 0.0251 | 0.0083  | 7.     |
| 9. LiI                 | 0.062 <sup>+</sup><br>0.031  | -0.655 <sup>+</sup><br>0.051 | 0.558 <sup>+</sup><br>0.018 | 0.999 | 0.0132 | 0.0132  | 2.     |
| 10. LiI                | 0.068 <sup>+</sup><br>0.038  | -0.691 <sup>+</sup><br>0.054 | 0.570 <sup>+</sup><br>0.019 | 0.999 | 0.0127 | 0.0133  | 4.     |
| 11. LiNO <sub>3</sub>  | 0.115 <sup>+</sup><br>0.021  | -0.803 <sup>+</sup><br>0.028 | 0.436 <sup>+</sup><br>0.006 | 0.999 | 0.0143 | 0.0062  | 8.     |
| 12. LiNO <sub>3</sub>  | -0.069 <sup>+</sup><br>0.015 | -0.453 <sup>+</sup><br>0.022 | 0.244 <sup>+</sup><br>0.005 | 0.999 | 0.0098 | 0.0100  | 2.     |
| 13. LiNO <sub>3</sub>  | 0.028 <sup>+</sup><br>0.008  | -0.656 <sup>+</sup><br>0.014 | 0.390 <sup>+</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0036 | 0.0059  | 9.     |
| 14. LiNO <sub>3</sub>  | 0.067 <sup>+</sup><br>0.026  | -0.708 <sup>+</sup><br>0.033 | 0.411 <sup>+</sup><br>0.007 | 0.999 | 0.0047 | 0.0055  | 10.    |
| 15. LiClO <sub>4</sub> | 0.161 <sup>+</sup><br>0.039  | -0.878 <sup>+</sup><br>0.063 | 0.693 <sup>+</sup><br>0.020 | 0.999 | 0.0184 | 0.0125  | 2.     |
| 16. LiOH               | -0.013 <sup>+</sup><br>0.013 | -0.718 <sup>+</sup><br>0.019 | 0.096 <sup>+</sup><br>0.005 | 0.998 | 0.0075 | 0.0144  | 2.     |

Продолжение таблицы I

| 1   | 2                     | 3                            | 4                            | 5                           | 6     | 7      | 8      | 9   |
|-----|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|--------|--------|-----|
| 17. | LiOH                  | 0.022 <sup>+</sup><br>0.010  | -0.714 <sup>+</sup><br>0.018 | 0.097 <sup>+</sup><br>0.006 | 0.999 | 0.0086 | 0.0127 | 11. |
| 18. | LiOH                  | -0.032 <sup>+</sup><br>0.013 | -0.530 <sup>+</sup><br>0.021 | 0.191 <sup>+</sup><br>0.006 | 0.997 | 0.0066 | 0.0239 | 9.  |
| 19. | LiCH <sub>3</sub> COO | 0.054 <sup>+</sup><br>0.010  | -0.742 <sup>+</sup><br>0.012 | 0.105 <sup>+</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0021 | 0.0097 | 10. |
| 20. | NaF                   | 0.041 <sup>+</sup><br>0.005  | -0.688 <sup>+</sup><br>0.011 | 0.093 <sup>+</sup><br>0.006 | 0.999 | 0.0010 | 0.0041 | 12. |
| 21. | NaCl                  | 0.071 <sup>+</sup><br>0.012  | -0.720 <sup>+</sup><br>0.017 | 0.247 <sup>+</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0073 | 0.0122 | 2.  |
| 22. | NaCl                  | 0.036 <sup>+</sup><br>0.003  | -0.663 <sup>+</sup><br>0.006 | 0.229 <sup>+</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0022 | 0.0082 | 3.  |
| 23. | NaCl                  | 0.035 <sup>+</sup><br>0.005  | -0.661 <sup>+</sup><br>0.008 | 0.229 <sup>+</sup><br>0.003 | 0.999 | 0.0023 | 0.0093 | 4.  |
| 24. | NaCl                  | 0.044 <sup>+</sup><br>0.005  | -0.691 <sup>+</sup><br>0.009 | 0.240 <sup>+</sup><br>0.003 | 0.999 | 0.0032 | 0.0115 | 13. |
| 25. | NaCl                  | 0.037 <sup>+</sup><br>0.001  | -0.655 <sup>+</sup><br>0.007 | 0.198 <sup>+</sup><br>0.020 | 0.999 | 0.0005 | 0.0027 | 14. |
| 26. | NaCl                  | 0.046 <sup>+</sup><br>0.007  | -0.679<br>0.011              | 0.236 <sup>+</sup><br>0.003 | 0.999 | 0.0035 | 0.0125 | 15. |
| 27. | NaCl                  | 0.043 <sup>+</sup><br>0.007  | -0.682 <sup>+</sup><br>0.012 | 0.237 <sup>+</sup><br>0.003 | 0.999 | 0.0034 | 0.0129 | 16. |
| 28. | NaCl                  | 0.027 <sup>+</sup><br>0.003  | -0.607 <sup>+</sup><br>0.016 | 0.207 <sup>+</sup><br>0.058 | 0.999 | 0.0016 | 0.0084 | 17. |
| 29. | NaBr                  | 0.073 <sup>+</sup><br>0.012  | -0.735 <sup>+</sup><br>0.018 | 0.313 <sup>+</sup><br>0.005 | 0.999 | 0.0076 | 0.0081 | 2.  |
| 30. | NaBr                  | 0.038 <sup>+</sup><br>0.007  | -0.688 <sup>+</sup><br>0.011 | 0.290 <sup>+</sup><br>0.003 | 0.999 | 0.0034 | 0.0074 | 6.  |
| 31. | NaBr                  | 0.047 <sup>+</sup><br>0.007  | -0.692 <sup>+</sup><br>0.013 | 0.300 <sup>+</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0046 | 0.0105 | 3.  |
| 32. | NaBr                  | 0.023 <sup>+</sup><br>0.021  | -0.595 <sup>+</sup><br>0.041 | 0.244 <sup>+</sup><br>0.015 | 0.987 | 0.0156 | 0.065  | 18. |
| 33. | NaBr                  | 0.050 <sup>+</sup><br>0.005  | -0.692 <sup>+</sup><br>0.008 | 0.300 <sup>+</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0035 | 0.0052 | 19. |
| 34. | NaBr                  | 0.046 <sup>+</sup><br>0.008  | -0.683 <sup>+</sup><br>0.013 | 0.297 <sup>+</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0038 | 0.0081 | 20. |
| 35. | NaI                   | 0.122 <sup>+</sup><br>0.026  | -0.816 <sup>+</sup><br>0.037 | 0.430 <sup>+</sup><br>0.009 | 0.999 | 0.0154 | 0.0106 | 2.  |
| 36. | NaI                   | 0.040 <sup>+</sup><br>0.016  | -0.670 <sup>+</sup><br>0.026 | 0.376 <sup>+</sup><br>0.008 | 0.999 | 0.0069 | 0.0117 | 6.  |

| 1   | 2                         | 3                     | 4                     | 5                    | 6     | 7      | 8      | 9   |
|-----|---------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-------|--------|--------|-----|
| 37. | $\text{NaNO}_3$           | $0.013^{+}$<br>0.005  | $-0.647^{+}$<br>0.007 | $0.044^{+}$<br>0.002 | 0.999 | 0.0031 | 0.0040 | 9.  |
| 38. | $\text{NaNO}_3$           | $0.070^{+}$<br>0.015  | $-0.759^{+}$<br>0.021 | $0.129^{+}$<br>0.006 | 0.998 | 0.0083 | 0.0085 | 10. |
| 39. | $\text{NaNO}_3$           | $0.025^{+}$<br>0.004  | $-0.656^{+}$<br>0.005 | $0.045^{+}$<br>0.001 | 0.999 | 0.0024 | 0.0033 | 2.  |
| 40. | $\text{NaSCN}$            | $-0.017^{+}$<br>0.008 | $-0.528^{+}$<br>0.011 | $0.223^{+}$<br>0.003 | 0.999 | 0.0048 | 0.0068 | 2.  |
| 41. | $\text{NaSCN}$            | $-0.011^{+}$<br>0.006 | $-0.544^{+}$<br>0.009 | $0.247^{+}$<br>0.003 | 0.999 | 0.0027 | 0.0066 | 21. |
| 42. | $\text{NaOH}$             | $0.058^{+}$<br>0.023  | $-0.713^{+}$<br>0.033 | $0.258^{+}$<br>0.008 | 0.997 | 0.0150 | 0.0199 | 2.  |
| 43. | $\text{NaOH}$             | $0.041^{+}$<br>0.013  | $-0.668^{+}$<br>0.026 | $0.259^{+}$<br>0.011 | 0.994 | 0.0105 | 0.0390 | 22. |
| 44. | $\text{NaCH}_3\text{COO}$ | $0.081^{+}$<br>0.024  | $-0.766^{+}$<br>0.041 | $0.237^{+}$<br>0.006 | 0.999 | 0.0059 | 0.0144 | 9.  |
| 45. | KF                        | $-0.095^{+}$<br>0.150 | $-0.557^{+}$<br>0.211 | $0.158^{+}$<br>0.048 | 0.793 | 0.0967 | 0.1690 | 2.  |
| 46. | KF                        | $0.040^{+}$<br>0.005  | $-0.682^{+}$<br>0.007 | $0.219^{+}$<br>0.002 | 0.999 | 0.0022 | 0.0088 | 12. |
| 47. | KCl                       | $0.050^{+}$<br>0.005  | $-0.693^{+}$<br>0.008 | $0.168^{+}$<br>0.002 | 0.999 | 0.0024 | 0.0094 | 2.  |
| 48. | KCl                       | $0.012^{+}$<br>0.014  | $-0.536^{+}$<br>0.037 | $0.133^{+}$<br>0.010 | 0.986 | 0.0193 | 0.0461 | 23. |
| 49. | KCl                       | $0.039^{+}$<br>0.001  | $-0.672^{+}$<br>0.003 | $0.164^{+}$<br>0.001 | 0.999 | 0.0016 | 0.0034 | 24. |
| 50. | KCl                       | $0.035^{+}$<br>0.003  | $-0.672^{+}$<br>0.005 | $0.166^{+}$<br>0.001 | 0.999 | 0.0014 | 0.0061 | 25. |
| 51. | KCl                       | $0.031^{+}$<br>0.002  | $-0.662^{+}$<br>0.003 | $0.161^{+}$<br>0.001 | 0.999 | 0.0009 | 0.0040 | 26. |
| 52. | KCl                       | $0.029^{+}$<br>0.003  | $-0.658^{+}$<br>0.004 | $0.161^{+}$<br>0.001 | 0.999 | 0.0012 | 0.0053 | 27. |
| 53. | KCl                       | $0.026^{+}$<br>0.012  | $-0.679^{+}$<br>0.017 | $0.163^{+}$<br>0.004 | 0.998 | 0.0041 | 0.0247 | 5.  |
| 54. | KCl                       | $0.027^{+}$<br>0.003  | $-0.608^{+}$<br>0.003 | $0.051^{+}$<br>0.059 | 0.999 | 0.0017 | 0.0082 | 17. |
| 55. | KBr                       | $0.033^{+}$<br>0.002  | $-0.662^{+}$<br>0.003 | $0.187^{+}$<br>0.001 | 0.999 | 0.0010 | 0.0038 | 2.  |
| 56. | KBr                       | $0.030^{+}$<br>0.003  | $-0.659^{+}$<br>0.005 | $0.190^{+}$<br>0.002 | 0.999 | 0.0016 | 0.0080 | 20. |

## Продолжение таблицы I

| 1   | 2                    | 3                            | 4                            | 5                            | 6     | 7      | 8      | 9   |
|-----|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------|--------|--------|-----|
| 57. | KBr                  | 0.030 <sup>±</sup><br>0.004  | -0.661 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.184 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.999 | 0.0022 | 0.0098 | 6.  |
| 58. | KBr                  | 0.037 <sup>±</sup><br>0.005  | -0.684 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.195 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.999 | 0.0033 | 0.0128 | 3.  |
| 59. | KBr                  | 0.042 <sup>±</sup><br>0.009  | -0.688 <sup>±</sup><br>0.018 | 0.204 <sup>±</sup><br>0.008  | 0.999 | 0.0046 | 0.0195 | 18. |
| 60. | KI                   | 0.036 <sup>±</sup><br>0.005  | -0.653 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.238 <sup>±</sup><br>0.007  | 0.999 | 0.0028 | 0.0050 | 2.  |
| 61. | KI                   | 0.017 <sup>±</sup><br>0.004  | -0.629 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.230 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.999 | 0.0022 | 0.0067 | 6.  |
| 62. | KI                   | 0.181 <sup>±</sup><br>0.025  | -1.086 <sup>±</sup><br>0.037 | 0.296 <sup>±</sup><br>0.009  | 0.994 | 0.0140 | 0.0308 | 5.  |
| 63. | KNO <sub>3</sub>     | 0.099 <sup>±</sup><br>0.003  | -0.848 <sup>±</sup><br>0.005 | -0.049 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0013 | 0.0013 | 2.  |
| 64. | KNO <sub>3</sub>     | 0.083 <sup>±</sup><br>0.013  | -0.836 <sup>±</sup><br>0.022 | -0.032 <sup>±</sup><br>0.008 | 0.999 | 0.0050 | 0.0059 | 9.  |
| 65. | KSCN                 | -0.005 <sup>±</sup><br>0.006 | -0.591 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.113 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.998 | 0.0038 | 0.0127 | 2.  |
| 66. | KSCN                 | 0.052 <sup>±</sup><br>0.007  | -0.705 <sup>±</sup><br>0.011 | 0.166 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.999 | 0.0039 | 0.0160 | 21. |
| 67. | KOH                  | 0.038 <sup>±</sup><br>0.008  | -0.700 <sup>±</sup><br>0.011 | 0.370 <sup>±</sup><br>0.011  | 0.999 | 0.0051 | 0.0036 | 2.  |
| 68. | KOH                  | 0.053 <sup>±</sup><br>0.008  | -0.674 <sup>±</sup><br>0.013 | 0.359 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.999 | 0.0042 | 0.0053 | 28. |
| 69. | KOH                  | 0.190 <sup>±</sup><br>0.034  | -0.854 <sup>±</sup><br>0.038 | 0.393 <sup>±</sup><br>0.006  | 0.999 | 0.0099 | 0.0059 | 10. |
| 70. | KCH <sub>3</sub> COO | 0.124 <sup>±</sup><br>0.028  | -0.848 <sup>±</sup><br>0.048 | 0.588 <sup>±</sup><br>0.016  | 0.999 | 0.0116 | 0.0127 | 9.  |
| 71. | RbF                  | -0.060 <sup>±</sup><br>0.010 | -0.456 <sup>±</sup><br>0.017 | 0.0176 <sup>±</sup><br>0.006 | 0.995 | 0.0046 | 0.0308 | 2.  |
| 72. | RbF                  | -0.046 <sup>±</sup><br>0.037 | -0.514 <sup>±</sup><br>0.060 | 0.193 <sup>±</sup><br>0.008  | 0.981 | 0.0153 | 0.0793 | 29. |
| 73. | RbCl                 | 0.050 <sup>±</sup><br>0.002  | -0.719 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.167 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0010 | 0.0031 | 2.  |
| 74. | RbCl                 | 0.033 <sup>±</sup><br>0.005  | -0.694 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.141 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.999 | 0.0026 | 0.0084 | 30. |
| 75. | RbCl                 | 0.041 <sup>±</sup><br>0.011  | -0.710 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.169 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.997 | 0.0060 | 0.0226 | 6.  |
| 76. | RbCl                 | 0.039 <sup>±</sup><br>0.005  | -0.700 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.163 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.999 | 0.0026 | 0.0096 | 4.  |



Продолжение таблицы I

| 1                         | 2                            | 3                            | 4                            | 5     | 6      | 7      | 8   | 9 |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------|--------|--------|-----|---|
| 77. RbBr                  | 0.054 <sup>±</sup><br>0.002  | -0.727 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.017 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0014 | 0.0048 | 2.  |   |
| 78. RbBr                  | 0.050 <sup>±</sup><br>0.004  | -0.725 <sup>±</sup><br>0.005 | 0.170 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0019 | 0.0070 | 30. |   |
| 79. RbI                   | 0.083 <sup>±</sup><br>0.006  | -0.792 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.204 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.999 | 0.0034 | 0.0116 | 2.  |   |
| 80. RbI                   | 0.079 <sup>±</sup><br>0.006  | -0.794 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.210 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.999 | 0.0032 | 0.0113 | 6.  |   |
| 81. RbI                   | 0.072 <sup>±</sup><br>0.021  | -0.774 <sup>±</sup><br>0.032 | 0.210 <sup>±</sup><br>0.009  | 0.999 | 0.0113 | 0.0405 | 30. |   |
| 82. RbNO <sub>3</sub>     | 0.130 <sup>±</sup><br>0.008  | -0.921 <sup>±</sup><br>0.012 | -0.031 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0039 | 0.0032 | 2.  |   |
| 83. RbNO <sub>3</sub>     | 0.098 <sup>±</sup><br>0.006  | -0.874 <sup>±</sup><br>0.011 | -0.050 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0023 | 0.0027 | 30. |   |
| 84. RbCH <sub>3</sub> COO | 0.049 <sup>±</sup><br>0.012  | -0.680 <sup>±</sup><br>0.021 | 0.486 <sup>±</sup><br>0.007  | 0.999 | 0.0052 | 0.0061 | 30. |   |
| 85. CsF                   | -0.009 <sup>±</sup><br>0.034 | -0.593 <sup>±</sup><br>0.057 | 0.292 <sup>±</sup><br>0.018  | 0.996 | 0.0150 | 0.0372 | 29. |   |
| 86. CsF                   | -0.036 <sup>±</sup><br>0.09  | -0.584 <sup>±</sup><br>0.014 | 0.281 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.999 | 0.0038 | 0.0129 | 2.  |   |
| 87. CsCl                  | 0.112 <sup>±</sup><br>0.003  | -0.866 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.187 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0019 | 0.0050 | 2.  |   |
| 88. CsCl                  | 0.100 <sup>±</sup><br>0.003  | -0.858 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.186 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0015 | 0.0041 | 4.  |   |
| 89. CsCl                  | 0.076 <sup>±</sup><br>0.008  | -0.824 <sup>±</sup><br>0.014 | 0.169 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.999 | 0.0043 | 0.0096 | 31. |   |
| 90. CsCl                  | 0.080 <sup>±</sup><br>0.002  | -0.830 <sup>±</sup><br>0.003 | 0.171 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0009 | 0.0021 | 32. |   |
| 91. CsBr                  | 0.120 <sup>±</sup><br>0.006  | -0.883 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.195 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.999 | 0.0031 | 0.0086 | 2.  |   |
| 92. CsBr                  | 0.129 <sup>±</sup><br>0.011  | -0.912 <sup>±</sup><br>0.017 | 0.205 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.999 | 0.0060 | 0.0166 | 6.  |   |
| 93. CsBr                  | 0.123 <sup>±</sup><br>0.007  | -0.901 <sup>±</sup><br>0.011 | 0.202 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.999 | 0.0038 | 0.0106 | 30. |   |
| 94. CsI                   | 0.090 <sup>±</sup><br>0.004  | -0.824 <sup>±</sup><br>0.00  | 0.170 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.999 | 0.0015 | 0.0042 | 2.  |   |
| 95. CsI                   | 0.081 <sup>±</sup><br>0.023  | -0.796 <sup>±</sup><br>0.040 | 0.144 <sup>±</sup><br>0.014  | 0.999 | 0.0093 | 0.0199 | 6.  |   |
| 96. CsI                   | 0.083 <sup>±</sup><br>0.003  | -0.820 <sup>±</sup><br>0.00  | 0.169 <sup>±</sup><br>0.00   | 0.999 | 0.0010 | 0.0029 | 30. |   |

Продолжение таблицы I

| 1    | 2                         | 3                      | 4                       | 5                       | 6     | 7      | 8      | 9   |
|------|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|--------|--------|-----|
| 97.  | $\text{CsNO}_3$           | $0.114^{\pm}$<br>0.007 | $-0.891^{\pm}$<br>0.014 | $-0.058^{\pm}$<br>0.008 | 0.999 | 0.0017 | 0.0031 | 2.  |
| 98.  | $\text{CsNO}_3$           | $0.106^{\pm}$<br>0.008 | $-0.895^{\pm}$<br>0.017 | $-0.024^{\pm}$<br>0.008 | 0.999 | 0.0021 | 0.0041 | 30. |
| 99.  | $\text{CsOH}$             | $0.062^{\pm}$<br>0.005 | $-0.672^{\pm}$<br>0.011 | $0.400^{\pm}$<br>0.006  | 0.999 | 0.0013 | 0.0137 | 2.  |
| 100. | $\text{CsOH}$             | $0.065^{\pm}$<br>0.008 | $-0.721^{\pm}$<br>0.023 | $0.437^{\pm}$<br>0.016  | 0.998 | 0.0060 | 0.0303 | 31. |
| 101. | $\text{CsCH}_3\text{COO}$ | $0.106^{\pm}$<br>0.030 | $-0.807^{\pm}$<br>0.050 | $0.612^{\pm}$<br>0.018  | 0.999 | 0.0123 | 0.0117 | 30. |

а) -- множественный коэффициент корреляции

б) -- стандартное отклонение

в) -- нормированное стандартное отклонение (см. <sup>1</sup>).

$$\delta \ln \gamma_{\pm} = \Delta \ln \gamma'_{\pm} + V_1 c, \quad (5)$$

где функция  $\delta \ln \gamma_{\pm}$  определена как

$$\delta \ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} - a_{\pm} \sqrt{c}, \quad (6)$$

Другими словами, значения  $\delta \ln \gamma_{\pm}$  приравнены к логарифмам коэффициентов активности, за вычетом теоретического значения электростатического члена при данной концентрации раствора электролита. Из-за отмеченной выше причины (различная стандартизация), в уравнении (3) также присутствует отрезок ординаты  $\Delta \ln \gamma_{\pm}$ . Результаты обработки данных, согласно уравнению (5) методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Примеры линейных зависимостей типа (5) для некоторых электролитов приведены на рис. I. Существование таких зависимостей обнаружено и другими авторами <sup>32, 33</sup>, использовавшими те или иные полуэмпирические решеточные модели растворов электролитов. Поэтому следует особо подчеркнуть то конкретное физическое содержание  $V_1$ -параметра, которое присвоено



Таблица 2

Результаты обработки данных по коэффициентам активности водных растворов 1:1 электролитов при 25°C методом наименьших квадратов, согласно уравнению (5)

| № пп | Электролит         | $\Delta \ln \gamma_{\pm}$    | $B_i$                       | $r^a$ | $s^b$  | $s_c^B$ | Ссылка |
|------|--------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|--------|---------|--------|
| 1    | 2                  | 3                            | 4                           | 5     | 6      | 7       | 8      |
| 1.   | LiCl               | 0.023 <sup>±</sup><br>0.009  | 0.411 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0236 | 0.0090  | 2.     |
| 2.   | LiCl               | 0.017 <sup>±</sup><br>0.007  | 0.409 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0165 | 0.0090  | 3.     |
| 3.   | LiCl               | 0.038 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.396 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0040 | 0.0035  | 4.     |
| 4.   | LiCl               | 0.048 <sup>±</sup><br>0.060  | 0.437 <sup>±</sup><br>0.012 | 0.994 | 0.1682 | 0.0261  | 5.     |
| 5.   | LiBr               | -0.005 <sup>±</sup><br>0.015 | 0.500 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.998 | 0.0406 | 0.0130  | 2.     |
| 6.   | LiBr               | 0.028 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.462 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0062 | 0.0047  | 6.     |
| 7.   | LiBr               | 0.019 <sup>±</sup><br>0.017  | 0.468 <sup>±</sup><br>0.008 | 0.999 | 0.0256 | 0.0159  | 5.     |
| 8.   | LiBr               | -0.022 <sup>±</sup><br>0.015 | 0.509 <sup>±</sup><br>0.006 | 0.999 | 0.0475 | 0.0114  | 7.     |
| 9.   | LiI                | 0.068 <sup>±</sup><br>0.006  | 0.561 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0126 | 0.0078  | 2.     |
| 10.  | LiI                | 0.053 <sup>±</sup><br>0.006  | 0.561 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0122 | 0.0084  | 4.     |
| 11.  | LiNO <sub>3</sub>  | 0.077 <sup>±</sup><br>0.010  | 0.291 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0272 | 0.0134  | 8.     |
| 12.  | LiNO <sub>3</sub>  | 0.016 <sup>±</sup><br>0.009  | 0.407 <sup>±</sup><br>0.003 | 0.999 | 0.0227 | 0.0067  | 2.     |
| 13.  | LiNO <sub>3</sub>  | 0.034 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.392 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0034 | 0.0027  | 9.     |
| 14.  | LiNO <sub>3</sub>  | 0.034 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.401 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0049 | 0.0037  | 10.    |
| 15.  | LiClO <sub>4</sub> | 0.031 <sup>±</sup><br>0.011  | 0.628 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.999 | 0.0252 | 0.0117  | 2.     |
| 16.  | LiOH               | -0.049 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.083 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.997 | 0.0093 | 0.0205  | 2.     |

| 1   | 2                     | 3                            | 4                           | 5     | 6      | 7      | 8   |
|-----|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|--------|--------|-----|
| 17. | LiOH                  | -0.004 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.081 <sup>±</sup><br>0.003 | 0.995 | 0.0105 | 0.0304 | 11. |
| 18. | LiOH                  | -0.009 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.090 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0054 | 0.0154 | 10. |
| 19. | LiCM <sub>3</sub> COO | 0.004 <sup>±</sup><br>0.010  | 0.243 <sup>±</sup><br>0.003 | 0.999 | 0.0129 | 0.0121 | 9.  |
| 20. | NaF                   | 0.030 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.080 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0013 | 0.0220 | 12. |
| 21. | NaCl                  | 0.034 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.235 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0095 | 0.0065 | 2.  |
| 22. | NaCl                  | 0.037 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.230 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0021 | 0.0022 | 3.  |
| 23. | NaCl                  | 0.037 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.230 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0022 | 0.0025 | 4.  |
| 24. | NaCl                  | 0.030 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.232 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0044 | 0.0045 | 13. |
| 25. | NaCl                  | 0.039 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.230 <sup>±</sup><br>0.006 | 0.998 | 0.0005 | 0.0239 | 14. |
| 26. | NaCl                  | 0.037 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.232 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0036 | 0.0037 | 15. |
| 27. | NaCl                  | 0.033 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.233 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0036 | 0.0040 | 16. |
| 28. | NaCl                  | 0.036 <sup>±</sup><br>0.015  | 0.207 <sup>±</sup><br>0.034 | 0.939 | 0.0030 | 0.1544 | 17. |
| 29. | NaBr                  | 0.030 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.296 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0108 | 0.0059 | 2.  |
| 30. | NaBr                  | 0.036 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.289 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0033 | 0.0027 | 6.  |
| 31. | NaBr                  | 0.033 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.292 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0054 | 0.0045 | 3.  |
| 32. | NaBr                  | 0.056 <sup>±</sup><br>0.009  | 0.269 <sup>±</sup><br>0.005 | 0.999 | 0.0174 | 0.0182 | 18. |
| 33. | NaBr                  | 0.034 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.293 <sup>±</sup><br>0.001 | 0.999 | 0.0035 | 0.0029 | 19. |
| 34. | NaBr                  | 0.036 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.292 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0040 | 0.0033 | 20. |
| 35. | NaI                   | 0.020 <sup>±</sup><br>0.008  | 0.394 <sup>±</sup><br>0.004 | 0.999 | 0.0225 | 0.0095 | 2.  |
| 36. | NaI                   | 0.037 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.375 <sup>±</sup><br>0.002 | 0.999 | 0.0065 | 0.0051 | 6.  |

| 1   | 2                         | 3                      | 4                       | 5     | 6      | 7      | 8   |
|-----|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------|--------|--------|-----|
| 37. | $\text{NaNO}_3$           | $0.025^{\pm}$<br>0.001 | $0.048^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0029 | 0.0083 | 9.  |
| 38. | $\text{NaNO}_3$           | $0.009^{\pm}$<br>0.005 | $0.0052^{\pm}$<br>0.006 | 0.998 | 0.0126 | 0.0193 | 10. |
| 39. | $\text{NaNO}_3$           | $0.031^{\pm}$<br>0.001 | $0.047^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0026 | 0.0084 | 2.  |
| 40. | $\text{NaSCN}$            | $0.077^{\pm}$<br>0.006 | $0.254^{\pm}$<br>0.003  | 0.999 | 0.0167 | 0.0102 | 2.  |
| 41. | $\text{NaSCN}$            | $0.064^{\pm}$<br>0.006 | $0.282^{\pm}$<br>0.003  | 0.999 | 0.0118 | 0.0103 | 21. |
| 42. | $\text{NaOH}$             | $0.039^{\pm}$<br>0.004 | $0.258^{\pm}$<br>0.003  | 0.999 | 0.0099 | 0.0124 | 2.  |
| 43. | $\text{NaOH}$             | $0.025^{\pm}$<br>0.006 | $0.248^{\pm}$<br>0.003  | 0.999 | 0.0156 | 0.0092 | 22. |
| 44. | $\text{NaCH}_3\text{COO}$ | $0.023^{\pm}$<br>0.006 | $0.318^{\pm}$<br>0.005  | 0.999 | 0.0172 | 0.0148 | 9.  |
| 45. | $\text{KF}$               | $0.049^{\pm}$<br>0.035 | $0.204^{\pm}$<br>0.014  | 0.968 | 0.0966 | 0.0667 | 2.  |
| 46. | $\text{KF}$               | $0.029^{\pm}$<br>0.001 | $0.214^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0027 | 0.0029 | 12. |
| 47. | $\text{KCl}$              | $0.033^{\pm}$<br>0.001 | $0.160^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0034 | 0.0055 | 2.  |
| 48. | $\text{KCl}$              | $0.048^{\pm}$<br>0.003 | $0.187^{\pm}$<br>0.004  | 0.998 | 0.0097 | 0.0192 | 23. |
| 49. | $\text{KCl}$              | $0.036^{\pm}$<br>0.001 | $0.162^{\pm}$<br>0.002  | 0.999 | 0.0019 | 0.0026 | 24. |
| 50. | $\text{KCl}$              | $0.031^{\pm}$<br>0.001 | $0.164^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0015 | 0.0022 | 25. |
| 51. | $\text{KCl}$              | $0.033^{\pm}$<br>0.004 | $0.162^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0009 | 0.0014 | 26. |
| 52. | $\text{KCl}$              | $0.034^{\pm}$<br>0.001 | $0.163^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0013 | 0.0020 | 27. |
| 53. | $\text{KCl}$              | $0.017^{\pm}$<br>0.012 | $0.159^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0040 | 0.0056 | 5.  |
| 54. | $\text{KCl}$              | $0.036^{\pm}$<br>0.002 | $0.149^{\pm}$<br>0.034  | 0.890 | 0.0030 | 0.2040 | 17. |
| 55. | $\text{KBr}$              | $0.035^{\pm}$<br>0.001 | $0.188^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0010 | 0.0011 | 2.  |
| 56. | $\text{KBr}$              | $0.034^{\pm}$<br>0.001 | $0.191^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0016 | 0.0021 | 20. |

Продолжение таблицы 2

| 1   | 2                    | 3                            | 4                            | 5     | 6      | 7      | 8   |
|-----|----------------------|------------------------------|------------------------------|-------|--------|--------|-----|
| 57. | KBr                  | 0.033 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.185 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0021 | 0.0024 | 6.  |
| 58. | KBr                  | 0.027 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.189<br>0.001               | 0.999 | 0.0039 | 0.0051 | 3.  |
| 59. | KBr                  | 0.031 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.195 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.999 | 0.0048 | 0.0111 | 18. |
| 60. | KI                   | 0.043 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.241 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0030 | 0.0021 | 2.  |
| 61. | KI                   | 0.040 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.240 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0041 | 0.0038 | 6.  |
| 62. | KI                   | -0.081 <sup>±</sup><br>0.025 | 0.194 <sup>±</sup><br>0.008  | 0.989 | 0.0465 | 0.0412 | 5.  |
| 63. | KNO <sub>3</sub>     | -0.010 <sup>±</sup><br>0.007 | -0.108 <sup>±</sup><br>0.005 | 0.989 | 0.0146 | 0.0443 | 2.  |
| 64. | KNO <sub>3</sub>     | -0.015 <sup>±</sup><br>0.013 | -0.092 <sup>±</sup><br>0.006 | 0.982 | 0.0144 | 0.0661 | 9.  |
| 65. | KSCN                 | 0.045 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.130 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0093 | 0.0114 | 2.  |
| 66. | KSCN                 | 0.038 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.151 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0043 | 0.0053 | 21. |
| 67. | KOH                  | 0.022 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.362 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0064 | 0.0027 | 2.  |
| 68. | KOH                  | 0.014 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.357 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0041 | 0.0025 | 28. |
| 69. | KOH                  | 0.018 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.363 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.999 | 0.0192 | 0.0081 | 10. |
| 70. | KCH <sub>3</sub> COO | 0.018 <sup>±</sup><br>0.009  | 0.377 <sup>±</sup><br>0.006  | 0.999 | 0.0183 | 0.0119 | 9.  |
| 71. | RbF                  | 0.060 <sup>±</sup><br>0.007  | 0.240 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.997 | 0.0167 | 0.0226 | 2.  |
| 72. | RbF                  | 0.046 <sup>±</sup><br>0.012  | 0.238 <sup>±</sup><br>0.006  | 0.998 | 0.0205 | 0.0259 | 29. |
| 73. | RbCl                 | 0.014 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.154 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0062 | 0.0066 | 2.  |
| 74. | RbCl                 | 0.015 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.134 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0040 | 0.0052 | 30. |
| 75. | RbCl                 | 0.012 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.157 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0074 | 0.0089 | 6.  |
| 76. | RbCl                 | 0.017 <sup>±</sup><br>0.002  | 0.154 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0045 | 0.0059 | 4.  |

Продолжение таблицы 2

| 1   | 2                     | 3                            | 4                            | 5     | 6      | 7      | 8   |
|-----|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-------|--------|--------|-----|
| 77. | RbBr                  | 0.013 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.155 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0065 | 0.0087 | 2.  |
| 78. | RbBr                  | 0.011 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.155 <sup>±</sup><br>0.001  | 0.999 | 0.0065 | 0.0079 | 30. |
| 79. | RbI                   | 0.002 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.181 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.998 | 0.0132 | 0.0155 | 2.  |
| 80. | RbI                   | -0.004 <sup>±</sup><br>0.006 | 0.177 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.999 | 0.0136 | 0.0147 | 6.  |
| 81. | RbI                   | 0.003 <sup>±</sup><br>0.007  | 0.182 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.998 | 0.0155 | 0.0164 | 30. |
| 82. | RbNO <sub>3</sub>     | -0.031 <sup>±</sup><br>0.010 | -0.104 <sup>±</sup><br>0.006 | 0.989 | 0.0241 | 0.0575 | 2.  |
| 83. | RbNO <sub>3</sub>     | -0.019 <sup>±</sup><br>0.009 | -0.126 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.988 | 0.0166 | 0.0575 | 30. |
| 84. | RbCH <sub>3</sub> COO | 0.041 <sup>±</sup><br>0.003  | 0.387 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.999 | 0.0051 | 0.0034 | 30. |
| 85. | CsF                   | 0.033 <sup>±</sup><br>0.009  | 0.314 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.999 | 0.0156 | 0.0150 | 29. |
| 86. | CsF                   | 0.054 <sup>±</sup><br>0.006  | 0.310 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.999 | 0.0088 | 0.0095 | 2.  |
| 87. | CsCl                  | -0.024 <sup>±</sup><br>0.008 | 0.140 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.995 | 0.0228 | 0.0265 | 2.  |
| 88. | CsCl                  | -0.025 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.137 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.996 | 0.0206 | 0.0273 | 4.  |
| 89. | CsCl                  | -0.007 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.111 <sup>±</sup><br>0.006  | 0.998 | 0.0177 | 0.0549 | 31. |
| 90. | CsCl                  | -0.006 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.111 <sup>±</sup><br>0.006  | 0.988 | 0.0178 | 0.0551 | 32. |
| 91. | CsBr                  | -0.022 <sup>±</sup><br>0.009 | 0.138 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.992 | 0.0225 | 0.0335 | 2.  |
| 92. | CsBr                  | -0.029 <sup>±</sup><br>0.012 | 0.142 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.993 | 0.0263 | 0.0345 | 6.  |
| 93. | CsBr                  | -0.028 <sup>±</sup><br>0.011 | 0.142 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.994 | 0.0248 | 0.0326 | 30. |
| 94. | CsI                   | -0.004 <sup>±</sup><br>0.006 | 0.117 <sup>±</sup><br>0.004  | 0.988 | 0.0103 | 0.0571 | 2.  |
| 95. | CsI                   | 0.006 <sup>±</sup><br>0.007  | 0.069 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.979 | 0.0137 | 0.0718 | 6.  |
| 96. | CsI                   | -0.006 <sup>±</sup><br>0.007 | 0.116 <sup>±</sup><br>0.005  | 0.994 | 0.0128 | 0.0404 | 30. |

| 1    | 2                                | 3                       | 4                       | 5     | 6      | 7      | 8   |
|------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|--------|--------|-----|
| 97.  | $\text{C}_5\text{HNO}_3$         | $0.003^{\pm}$<br>0.007  | $-0.176^{\pm}$<br>0.010 | 0.988 | 0.0103 | 0.0571 | 2.  |
| 98.  | $\text{C}_5\text{HNO}_3$         | $-0.008^{\pm}$<br>0.009 | $-0.177^{\pm}$<br>0.012 | 0.982 | 0.0133 | 0.0863 | 30. |
| 99.  | $\text{C}_5\text{HON}$           | $0.047^{\pm}$<br>0.004  | $0.397^{\pm}$<br>0.001  | 0.999 | 0.0012 | 0.0031 | 2.  |
| 100. | $\text{C}_5\text{HON}$           | $0.047^{\pm}$<br>0.004  | $0.399^{\pm}$<br>0.007  | 0.999 | 0.0081 | 0.0162 | 31. |
| 101. | $\text{C}_5\text{H}_3\text{COO}$ | $0.025^{\pm}$<br>0.008  | $0.406^{\pm}$<br>0.004  | 0.999 | 0.0138 | 0.0097 | 30. |

а--в. См. примечания (а--в) при табл. I.

параметру  $B_1$  в рамках рассматриваемой решеточной теории растворов.

Примечательно, что сокращение числа искомых параметров при переходе от уравнения (4) к уравнению (5) практически не влияет на качество статистического описания коэффициентов активности ( $\tau$ ,  $z$  и  $s_0$  мало изменяются). Более того, в некоторых случаях однопараметровое представление (5) приводит к лучшим статистическим характеристикам, чем двухпараметровое описание (4). Имея в виду отмеченные выше различия в данных разных авторов, можно заключить, что предлагаемое теоретическое описание коэффициентов активности водных растворов электролитов во всем доступном промежутке концентраций следует признать практически адекватным.

Особый интерес представляет сравнение результатов настоящей работы с результатами более ранних работ по анализу коэффициентов активности в рамках электростатической теории Дебая-Хюккеля. Отметим сначала и подчеркнем при этом еще раз, что исходя из формы уравнения (5), в рамках структурной теории растворов электролитов для каждого электролита требуется ввести лишь одну единственную эмпирически определяемую постоянную. Рассмотрим некоторые опубликованные ранее



результаты обработки коэффициентов активности согласно расширенным методам Дебая-Хюккеля, где концентрация электролита варьировалась в широких пределах, вплоть до насыщенных растворов. Статистическая точность (стандартные отклонения корреляции) этих обработок сравнима с обработкой, представленной на базе структурной теории в данной работе.

В работе<sup>34</sup> было использовано следующее уравнение для описания логарифмов коэффициентов активности:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A/z_{+} z_{-} \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{(V_0 - V)I}{(1 + aI)^n} + VI \quad (7)$$

где  $I$  — ионная сила раствора;  $z_{+}$  и  $z_{-}$  — ионные заряды катиона и аниона, соответственно;  $A$  — теоретический наклон зависимости Дебая-Хюккеля при бесконечном разбавлении;  $\rho$ ,  $a$ ,  $n$ ,  $V$  и  $V_0$  — некие эмпирические параметры. В действительности только значение параметра  $V$  было найдено методом наименьших квадратов для каждого электролита. Значения же остальных параметров, общих для всех электролитов, были приняты существенно произвольно. При этом оказалось, что значение  $a$  практически не влияло на качество описания коэффициентов активности согласно уравнению (7).

К сожалению, не приведены стандартные отклонения для параметра  $V$ , а также невозможно оценить погрешности параметров  $a$ ,  $n$ ,  $V_0$  и  $\rho$ . Поэтому трудно что-либо сказать о статистической однозначности такого описания. Кроме того, ясно, что уравнение (7) характеризуется меньшим числом статистических степеней свободы, по сравнению с основным уравнением структурной теории (5). Также неясна теоретическая обоснованность использования в приведенном виде второго слагаемого в уравнении (7).

Поэтому напрашивается вывод о предпочтительности структурной теории растворов для описания коэффициентов активности водных растворов сильных электролитов, по сравнению с расширенной теорией Дебая-Хюккеля в виде уравнения (7).

В обработке данных по коэффициентам активности, представленной К. Питцером и сотр.<sup>35, 36</sup>, исходили из теории Скэтчарда-Гуггенгейма, основанной также на электростатичес-



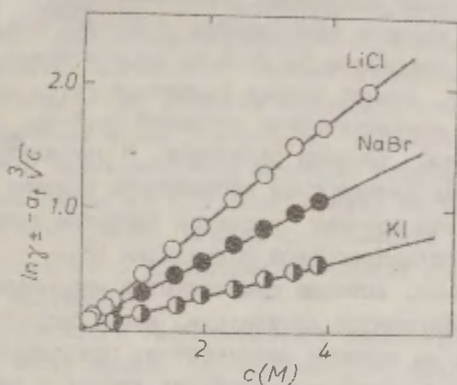


Рис. 1. Зависимость функций  $\delta \ln \gamma_{\pm}$  (6) от молярной концентрации раствора для некоторых электролитов.

кой модели Дебая-Хюккеля. Данные были обработаны согласно следующему уравнению:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \left( \frac{z_+}{z_-} \right)^{\frac{1}{2}} f^{\text{эл}}(I) + 2 \left( \frac{\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B m + \left[ \frac{2 \nu_+ \nu_-}{\nu} \right]^{3/2} C m^2, \quad (8)$$

где  $\nu_+$  и  $\nu_-$  -- числа соответствующих ионов в молекуле электролита ( $\nu = \nu_+ + \nu_-$ ), а  $m$  -- моляльная концентрация электролита в растворе.

Электростатическое взаимодействие между ионами описано здесь функцией:

$$f^{\text{эл}}(I) = -A \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (9)$$

Эмпирический параметр

$$B = 2\beta^{(0)} + \frac{2\beta^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - e^{-\alpha \sqrt{I}} \left( 1 + \alpha \sqrt{I} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \right] \quad (10)$$

является в действительности сложной зависимостью от ионной силы раствора. Методом наименьших квадратов было найдено три параметра для каждого электролита --  $C$ ,  $\beta^{(0)}$  и  $\beta^{(1)}$ . Величинам  $\alpha$  и  $b$  присвоены фактически произвольные значения. Следовательно, данный подход характеризуется существенно меньшим числом статистических степеней свободы, по сравнению со структурной теорией растворов. В оригинальной работе<sup>36</sup> не приведены стандартные погрешности искомых параметров. Отметим, что поэтому остается открытым вопрос о достоверности многопараметровой корреляции (8).

Подводные камни, которые существуют в многопараметровом описании коэффициентов активности, могут быть хорошо проиллюстрированы на примере результатов, представленных в обзорах<sup>37, 38</sup>. Статистическая обработка данных в этих работах была произведена также по полуэмпирическим расширенным уравнениям Дебая-Хюккеля, имеющим следующий вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + C_m + D_m^2 + E_m^3 + \dots \quad (11)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I} + A_2 I \ln I + \sum_{i=1}^N B_{1m} (i + 1)/2 \quad (12)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I} + \sum_{i=1}^N B_{1m} (i + 1)/2 \quad (13)$$

где  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  и т.д. -- искомые эмпирические параметры. Число последних, найденных в конкретных процедурах, колебалось от 3 до 7. Однако надо подчеркнуть, что несмотря на хорошие статистические характеристики корреляции ( $s$ ), стандартные ошибки полученных параметров нередко намного больше общего стандартного отклонения. Такой факт указывает на т.н. компенсационный эффект или эффект перекачивания между разными регрессионными множителями. Поэтому число ис-

комых эмпирических параметров превышает их статистически дозволенное число. Таким образом, хорошее описание величин  $\ln \gamma_{\pm}$  согласно уравнениям (II), (I2), (I3), а может быть и (8), только кажущееся. Надо отметить, что авторы<sup>37, 38</sup> не приписывают никакого физического содержания отдельным слагаемым в уравнениях (II--I3) и поэтому их описание удовлетворительно лишь для интерполяционного получения новых данных по коэффициентам активности. Однако экстраполяции согласно этим уравнениям могут привести к значительным погрешностям.

В заключение можно утверждать, что пока не существует статистически эквивалентного описания коэффициентов активности водных растворов 1:1 электролитов во всем промежутке доступных концентраций, исходя из уравнений типа Дебая-Хюккеля, по сравнению с достигаемой в рамках простой решеточной теории растворов.

Для дальнейшего теоретического рассмотрения последнего важно произвести анализ  $B_1$ -параметров, полученных из обработки экспериментальных данных согласно уравнению (5). Критически отобранные средние значения этих параметров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Средние значения параметров  $B_1$  для 1:1 электролитов из данных по коэффициентам активности водных растворов

| Катион \ Анион | $F^-$ | $Cl^-$ | $Br^-$ | $I^-$ | $OH^-$ | $NO_3^-$ | $CH_3COO^-$ |
|----------------|-------|--------|--------|-------|--------|----------|-------------|
| $Li^+$         | -     | 0,403  | 0,477  | 0,561 | 0,086  | 0,401    | 0,243       |
| $Na^+$         | 0,080 | 0,232  | 0,292  | 0,385 | 0,253  | 0,048    | 0,318       |
| $K^+$          | 0,209 | 0,162  | 0,189  | 0,240 | 0,360  | -0,100   | 0,377       |
| $Rb^+$         | 0,239 | 0,149  | 0,155  | 0,180 | -      | -0,145   | 0,387       |
| $Cs^+$         | 0,312 | 0,134  | 0,141  | 0,117 | 0,398  | -0,176   | 0,406       |

Попытаемся сначала отыскать какую-либо регулярность путем сопоставления значений  $B_1$  с некоторыми другими свойствами соответствующих электролитов или составляющих их ионов. Главной структурной характеристикой растворенного вещества, которая согласно решеточной теории определяет его влияние на структуру растворителя, является размер молекулы этого вещества. Однако не удастся подметить какую-либо корреляцию между  $B_1$  - параметрами и радиусом молекулы электролита, приравненным сумме соответствующих ионных радиусов (см. рис. 2).

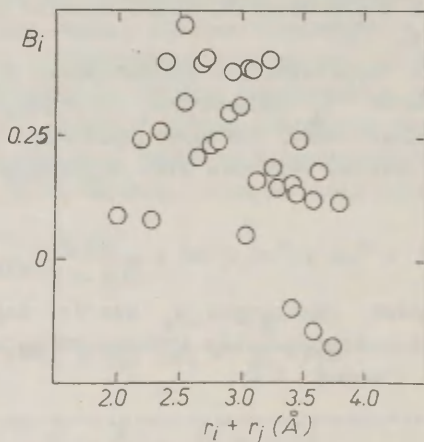


Рис. 2. Отсутствие корреляции между  $B_1$  - параметрами I:I электролитов и соответствующими размерами их молекул.

Хорошо известно, что термодинамические свойства ионов в растворе (т.е. их свободные энергии, энтальпии и энтропии гидратации, электростатистические свободные энергии и т.д.) являются простыми регулярными функциями от их кристаллографи-

ческих радиусов<sup>39</sup>. Поэтому нельзя ожидать также соблюдения линейностей свободных энергий (ЛСЭ) между  $V_1$ -параметрами и термодинамическими свойствами ионов.

Однако интересно отметить существование простых зависимостей типа ЛСЭ между комбинациями параметров  $V_1$ , которые принадлежат сериям электролитов с разным общим катионом. Рассмотрим следующую разность:

$$\Delta V_{1j}(\text{Cat}_0) = V_{1j} - V_{0j}, \quad (14)$$

где  $j$  обозначает индекс аниона, а  $1$  и  $0$  — индексы катиона в данной и стандартной сериях, соответственно. Выбор катиона  $\text{Cat}_0$ , соли которого образуют стандартную серию, естественно произволен. Независимо от выбора стандартного катиона, можно обнаружить еще другие линейные зависимости между величинами  $\Delta V_{1j}$  и кристаллографическими радиусами анионов  $r_j$ <sup>41</sup>. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 3. и 4. Параметры соответствующих линейных регрессий

$$\Delta V_{1j} = \alpha_1 + \beta_1 r_j \quad (15)$$

для разных солей щелочных металлов приведены в табл. 4. Величины  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  характерны, таким образом, для каждого данного катиона.

Графики на рис. 3 и 4 имеют особую точку при  $r_j \approx 1.72$  где пересекаются прямые линии, описывающие зависимость (15) для солей с разными общими катионами. Это означает, что при указанном значении радиуса аниона величина  $\Delta V_{1j}$  становится существенно независимой от радиуса катиона соли. В формальной теории ЛСЭ<sup>40</sup> такая точка известна как изопараметрическая. Она является важным показателем процесса и явления, для которого обнаружено ее существование. Во-первых, явление изопараметричности для  $\Delta V_{1j}$ -параметров указывает на то, что  $V_1$ -параметры описывают единое взаимодействие между разными электролитами и растворителем (водой). Во-вторых, формально это также означает, что параметры  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  связаны между собой линейно. С учетом статистических параметров эта зависимость выглядит следующим образом:

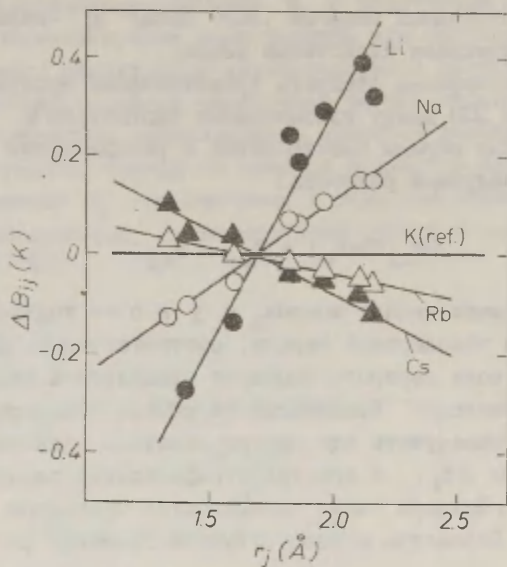


Рис. 3. Зависимость между величинами  $\Delta B_{ij}$  и кристаллографическими радиусами анионов  $r_j$  (в качестве стандарта взяты соли калия).

Таблица 4

Параметры линейной регрессии для обработки данных согласно уравнению (15). В качестве стандарта взяты соли цезия

| Катион       | $\alpha_1$         | $\beta_1$         | $r^a$ | $s^b$ | $s_o^b$ |
|--------------|--------------------|-------------------|-------|-------|---------|
| Li           | $-1,870 \pm 0,156$ | $1,101 \pm 0,084$ | 0,991 | 0,055 | 0,075   |
| Na           | $-0,993 \pm 0,053$ | $0,586 \pm 0,030$ | 0,994 | 0,024 | 0,051   |
| K            | $-0,443 \pm 0,035$ | $0,255 \pm 0,019$ | 0,989 | 0,014 | 0,074   |
| Rb           | $-0,281 \pm 0,028$ | $0,160 \pm 0,015$ | 0,983 | 0,011 | 0,092   |
| Cs (станд.). | 0                  | 0                 | -     | -     | -       |

a--в См. примечания (a--в) к табл. I.



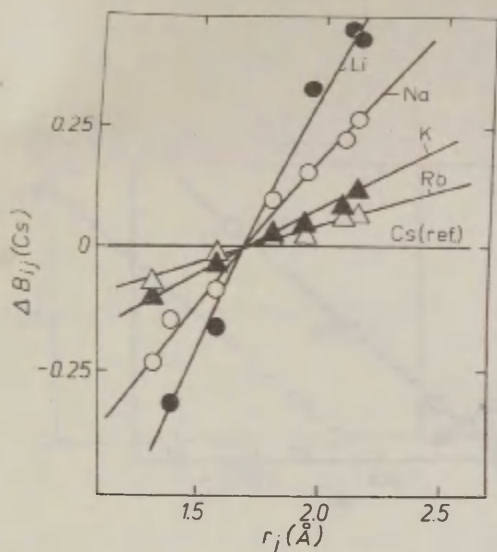


Рис. 4. Зависимость между величинами  $\Delta B_{ij}$  и кристаллографическими радиусами анионов  $r_j$  (в качестве стандарта взяты соли цезия).

$$\alpha_1 = (-0,006 \pm 0,004) - (1,693 \pm 0,007)\beta_1 \quad (16)$$

$$r = 0,999$$

$$s = 0,006$$

$$a_0 = 0,004$$

Легко видеть, что это в действительности пропорциональность между параметрами  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  (см. также рис. 5). Следовательно, величины  $\Delta B_{ij}$  зависят прямо только от одного параметра для катиона (скажем, от  $\beta_1$  и уравнение (15) может быть переписано в форме:

$$\Delta B_{ij}(\text{Cat}_0) = \beta_1(r_j - 1,693) \quad (17)$$



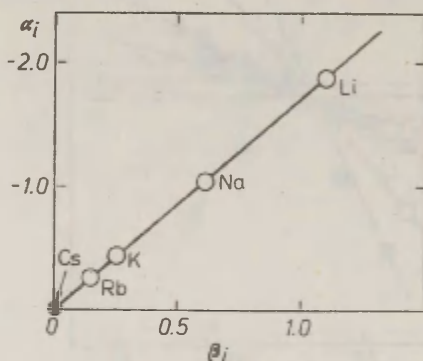


Рис. 5. Пропорциональная зависимость между параметрами  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  для разных солей щелочных металлов (цезий принят в качестве стандарта).

Важно отметить, что сами параметры  $\beta_1$  приблизительно линейно зависят от кристаллографических радиусов катионов (см. рис. 6). Показатели соответствующей линейной регрессии имеют следующие значения:

$$\beta_1 = -(0,032 \pm 0,051) + (1,014 \pm 0,087)(1,65 - r_1)(18)$$

$$r = 0,989$$

$$s = 0,074$$

$$s_0 = 0,085$$

В удовлетворительном приближении последняя зависимость оказывается также пропорциональностью. Однако используя шкалу онгстремов, можно написать следующее выражение для величин

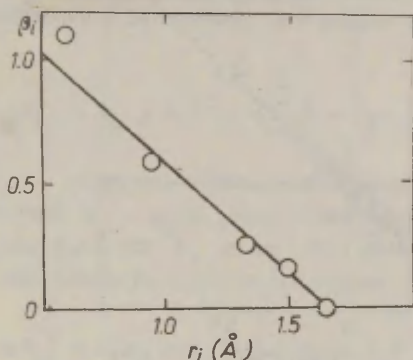


Рис. 6. Зависимость между  $\beta_1$ -параметрами и кристаллографическими радиусами катионов  $r_1$ .

$$\Delta B_{1j}(\text{Cs}) = (1,65 - r_1)(r_j - 1,693) \quad (19)$$

которая зависит только от ранее известных кристаллографических радиусов катиона и аниона данного электролита. В случае произвольного стандартного катиона  $\text{Cat}_0$  последнее уравнение можно переписать в виде:

$$\Delta B_{1j}(\text{Cat}_0) = (r_0 - r_1)(r_j - 1,693), \quad (20)$$

где  $r_0$  является кристаллографическим радиусом стандартного катиона.

Можно отметить хорошее согласие между вычисленными из уравнения (19) значениями  $\Delta B_{1j}$  и соответствующими экспериментальными величинами, полученными из уравнения (14) (см. рис. 7).

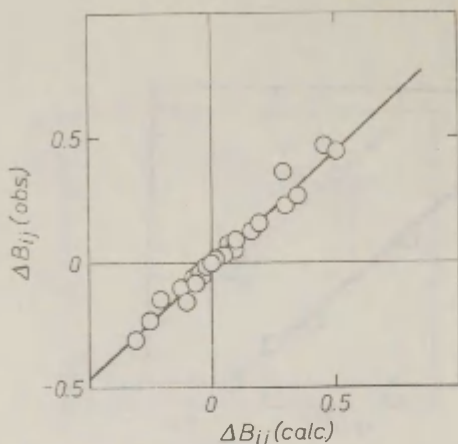


Рис. 7. Зависимость между экспериментальными и теоретическими (ур. 19) значениями величины  $\Delta B_{1j}(\text{Cs})$ .

Значения катиона практически равно единице и ни в коем случае не имеет особого физического содержания, поскольку оно зависит от выбора единицы измерения кристаллографических радиусов (Å, см и т.д.).

В общем случае (единицы измерения радиусов не определены) последняя зависимость определяется как

$$\Delta B_{1j}(\text{Cat}_0) = \alpha(r_0 - r_1)(r_j - r_{00}),$$

где  $\alpha$  и  $r_{00}$  -- универсальные постоянные, зависящие только от выбора шкалы измерения.

Математическая форма уравнения (20) указывает на существенное различие во влиянии анионов и катионов на структуру раствора. Радиус катиона входит в эту формулу с отрицательным знаком, в то время как радиус аниона имеет положи-

тельный знак. На базе этого преждевременно делать какие-то далекие выводы о механизме взаимодействий между ионами и растворителем. Для этого необходимо изучить  $B_1$ -параметры электролитов других валентных типов, а также неводных растворов.

Учитывая практическое равенство постоянных 1,65 и 1,693 в уравнении (19), можно последнее преобразовать к виду:

$$\Delta B_{1j} = A_0 + A_1(r_1 + r_j) - r_1 r_j, \quad (21)$$

где  $A_0$  и  $A_1$  -- некие универсальные параметры для 1:1 электролитов (причем  $A_0 = A_1^2$ ). При известных значениях кристаллографических радиусов  $r_1$  и  $r_j$  эту зависимость можно исследовать как линейную функцию от суммы  $(r_1 + r_j)$ :

$$\Delta B_{1j} + r_1 r_j = A_0 + A_1(r_1 + r_j) \quad (22)$$

Последняя линейность хорошо соблюдается для всех 1:1 электролитов (см. рис. 8), особенно в сравнении с несоблюдением зависимости исходных  $B_1$ -параметров от размера ионов электролита (ср. рис. 2). Параметры линейной регрессии уравнения (22) следующие:

$$\Delta B_{1j} + r_1 r_j = (-2,800 \pm 0,038) + (1,666 \pm 0,012)(r_1 + r_j) \quad (23)$$

$$r = 0,999; \quad s = 0,030; \quad s_0 = 0,007$$

Последнее уравнение ни в коем случае не является окончательным представлением  $\Delta B_{1j}$  водных растворов 1:1 электролитов. Исходные параметры  $B_1$  можно найти только исходя из значений  $B_1$  для стандартных электролитов. Поэтому в дальнейших исследованиях особо стоит вопрос о структурной зависимости величин  $B_1$  разных электролитов. Опять для окончательных выводов необходимо использовать более обширные данные.

В заключение данной дискуссии надо отметить, что в уравнении (20) анионы имеют единое значение изопараметрического радиуса ( $r = 1,639 \text{ \AA}$ ). Однако для катионов в каждом случае изопараметрическим является стандартная серия

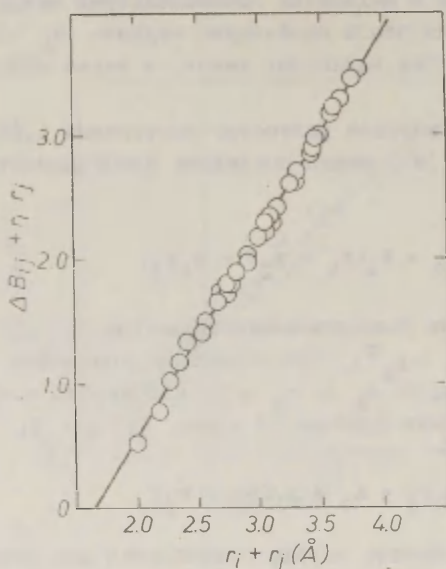


Рис. 8. Соблюдение линейности (22) для водных растворов 1:1 электролитов при 25°C.

( $\Delta V_{ij} = 0$  тогда). Поэтому изопараметрическое значение радиуса катиона равно радиусу стандартного катиона, т.е. для катионов нет единого изопараметрического значения радиуса. Благодаря этому зависимость величин  $\Delta V_{ij}$  от радиусов катионов  $r_i$  для серии с общим анионом имеет более сложный вид (см. рис. 9).

Для монокатомных ионов они приблизительно линейные, однако полиатомные ионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) характеризуются выпуклыми зависимостями  $\Delta V_{ij}$  от  $r_i$ . Величины  $\Delta V_{ij}$  для многоатомных ионов, однако, линейны между собой. Как и ожидалось, отсутствует изопараметрическая точка в этих зависимостях. Окончательный анализ структурной зависимости параметров  $V_i$  для электролитов будет предметом особой дискуссии в дальнейших сообщениях этой серии. Также будет представлена проверка применимости структурной теории растворов электролитов

на базе более обширного экспериментального материала (другие свойства, растворители, типы электролитов, температура).

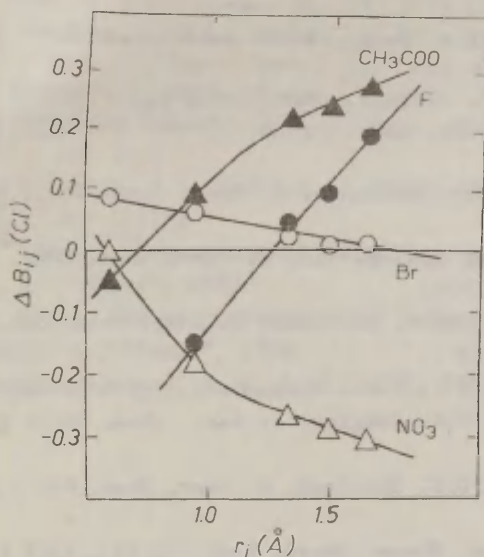


Рис. 9. Зависимость между величинами  $\Delta V_{ij}$  и кристаллографическими радиусами катионов  $r_i$  (стандартные электролиты -- хлориды).

#### Литература

1. М.М. Карельсон, этот журнал, 21, вып. 2(74), 168 (1984).
2. Справочник по электрохимии под ред. А.М. Сухотина. Л., 1981.
3. H.S. Harned, J. Amer. Chem. Soc., 51, (2), 416 (1929)
4. R.A. Robinson, D.A. Sinclair, J. Amer. Chem. Soc., 56, (9), 1830 (1934)
5. J.N. Pearce, J. Amer. Chem. Soc., 54, (9), 3455 (1932)
6. R.A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 57, (7), 1161 (1935)
7. R.A. Robinson, J.J. McCoach, J. Amer. Chem. Soc., 69, (9), 2244 (1947).
8. R.A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 68, (11), 2402 (1946)

9. R.A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1165 (1935)
10. W. Kangro, A. Groeneveld, Z. phys. Chem. NF, 32, 110 (1962)
11. H.S. Harned, P.E. Swindell, J. Amer. Chem. Soc., 48, (1), 126 (1926)
12. R.A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 63, (2), 628 (1941)
13. H.S. Harned, L.F. Nims, J. Amer. Chem. Soc., 54, (2), 423 (1932)
14. A.S. Brown, D.A. MacInnes, J. Amer. Chem. Soc., 57, (7), (1935).
15. R.P. Smith and D.S. Hirtle, J. Amer. Chem. Soc., 61, No 8, 1123 (1939)
16. R.A. Robinson, D.A. Sinclair, J. Amer. Chem. Soc., 56, (9), 1834 (1934).
17. T. Shedlovsky, J. Amer. Chem. Soc., 72, (8), 3680 (1950).
18. H.S. Harned, S.M. Douglas, J. Amer. Chem. Soc., 48, (12), 3095 (1926)
19. H.S. Harned, C.C. Crawford, J. Amer. Chem. Soc., 59, (10), 1903 (1937)
20. R.A. Robinson, Trans. Farad. Soc., 35, (2), 1217 (1939)
21. R.A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 62, (11), 3131 (1940)
22. H.S. Harned, Z. phys. Chem., 117, (1), 1 (1925)
23. T. Shedlovsky, D.A. MacInnes, J. Amer. Chem. Soc., 59, (3), 503 (1937)
24. T. Shedlovsky, D.A. MacInnes, J. Amer. Chem. Soc., 59, (3), 504 (1937)
25. V.K. Lamer, E. Noonan, J. Amer. Chem. Soc., 61, No 10, 1487 (1939)
26. H.S. Harned, J. Franklin, Inst. , 225, 623 (1938).
27. R. Caramazza, Gazz. chim. Ital., 90, (12), 1721 (1960)
28. H.S. Harned, M.A. Cook, J. Amer. Chem. Soc., 59, (3), 496 (1937)
29. H. Titién, J. Phys. Chem., 67, (2) 532 (1963).
30. R.A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 59, (1), 84 (1937)
31. H.S. Harned, O.E. Schupp, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 52, (10), 3886 (1930)



32. J.E. Desnoyers, B.E. Gonway, J. Phys. Chem., 68, (8), 2305 (1964)
33. L. Bahe, J. Phys. Chem., 76, (7) 1062 (1972)
34. L.A. Brombey, AIChE Journal, 19, (2), 313 (1973)
35. K.S. Pitzer, J. Phys. Chem., 77, (2), 268 (1973)
36. K.S. Pitzer, J. Phys. Chem., 77, (19), 2300 (1973)
37. B.R. Staples, R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, (2), 385 (1977)
38. R.N. Goldberg, R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, (1), 263 (1978)
39. Г.А. Крестов. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., "Химия", 1973.
40. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977.
41. Справочник химика, т. I. Л.-М., ГХИ, 1962.

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| Е.Н. Свечникова, А.Н. Гайдукевич,<br>Е.В. Дынник, С.Г. Леонова. Реакцион-<br>ная способность ароматических и гетероциклических<br>производных гидразина. П. Кинетика реакции ацилиро-<br>вания производных гидразида 2-хлор-5-сульфамойлбен-<br>зойной кислоты бензоилхлоридом в хлороформе. .... | 255 |
| Т.Ю. Юридо, В.А. Пальм. Пакет программ для<br>машинного хранения и автоматического поиска корре-<br>ляционных уравнений и вычисления констант скорости<br>и равновесия. I. Система цифрового кодирования урав-<br>нений химических реакций. ....  | 263 |
| А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова,<br>Г.П. Казаков, В.В. Пинчук, Е.Я. Ле-<br>в и т и н. Реакционная способность ароматических<br>и гетероциклических производных гидразина. III. Ки-<br>нетика реакции ацилирования производных 9-гидрази-<br>ноакридина бензоилхлоридом в хлороформе. ....        | 295 |
| Г.А. Гавенас, Г.И. Денис, О.К. Адомене-<br>н е. Кинетика нуклеофильного присоединения пипери-<br>дина и глицина к N-замещенным и N,N-дизамещен-<br>ным акриламидам. ....  | 304 |
| В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк. Исследование кинетики<br>щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров<br>п-толуолсульфокизлоты. XIII. Результаты кинетичес-<br>ких измерений в 80% водном диметилсульфоксиде. ....   | 313 |
| М.М. Карельсон, Х. Куура. Влияние неэлек-<br>тролитов на структуру растворов хлористого лития в<br>этаноле. П. Апротонные добавки. ....   | 330 |
| М.М. Карельсон, Т. Сепп. Структурная теория<br>растворов электролитов. П. Коэффициенты активности,<br>I:I-электролитов в водных растворах. ....   | 339 |

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника.
3. Математические символы, напр.  $\log$ ,  $\sin$ , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; необходим поэтому идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);

- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
- в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behaviour", а не "behaviour" и т.д.).
8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin.", после 1975 года -- "Organic Reactivity".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

30 коп.